no.9

LIBRARY
FISH & WILDLIFE SERVICE
PACIFIC OCEANIC FISHERY
INVESTIGATIONS

JUL 26 1951

日本水產學會誌

第十六卷 第九號

Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries

Vol. 16, No. 9, 1951

目 次

魚肉腐敗の化学的研究 (才2報)
腐敗生産物に対する外囲条件の影響
……東 秀雄・岡田 稔・山田充阿弥——1
ムラサキイガイの放卵放精 才3報
卵巣卵は何故受精不可能か卵の成熟する時期と場所……岩田清二——12
ムラサキイガイの放卵放精 才4報
塩化カリ注射による放出……岩田清二——17
水產製品の酢漬に関する研究
……新田忠雄・梅本 滋・中井俊介・西村慶之助——19
おごのり (*Gracilaria confervoides*) より寒天の製造に
関する研究 (才1報)……舟木好右衛門・小島良夫——25
おごのり (*Gracilaria confervoides*) より寒天の製造に
関する研究 (才2報)……小島良夫・舟木好右衛門——29
おごのり (*Gracilaria confervoides*) より寒天の製造に
関する研究 (才3報)……小島良夫・舟木好右衛門——35
おごのり (*Gracilaria confervoides*) より寒天の製造に
関する研究 (才4報)……小島良夫・舟木好右衛門——43
水產物の腐敗に関する研究 (才1報)
サメ肉に於けるアンモニア生成の機構並にその特異性に就いて
……清水 亘・大石圭一——47
水產練製品の腐敗に関する研究
I. 腐敗の外観について……木俣正夫——52

昭和二十六年

日本水產學會

The Japanese Society of Scientific Fisheries

TOKYO

Japanese Society of Scientific Fisheries
c/o Tokaiku Suisan Kenkyujo,
Tsukishima, Kyobashi, Tokyo, Japan

CONTENTS

Pages

Chemical Study on Putrefaction of Fish Muscle.
Part 2. Influences of Putrefing Coditions on the Decomposition Products.
.....Hideo HIGASHI Minoru OKADA and Juami YAMADA—— 1

Spawning of *Mytilus edulis*
(3) Why do not fertilize the Ovarian Eggs?
—— Where and when do the Eggs mature?
.....Kiyotugu Seizi IWATA——12

Spawning of *Mytilus edulis*
(4) Discharge by KCl Injection
.....Kiyotugu Seizi IWATA——17

Studies on the Pickle of Fish Products.
.....Tadao NITTA, Shigeru UMEMOTO, Toshisuke NAKAI
and Keinosuke NISIMURA——19

Studies on the Preparation of Agar-agar from
Gracilaria confervoides (part 1)
.....Koemon FUNAKI and Yoshio KOJIMA——25

Studies on the Preparation of Agar-agar from
Gracilaria confervoides (Part 2)
.....Yoshio KOJIMA and Koemon FUNAKI——29

Studies on the Preparation of Agar-agar from
Gracilaria confervoides (part 3)
.....Yoshio KOJIMA and Koemon FUNAKI——35

Studies on the Preparation of Agar-agar from
Gracilaria confervoides (part 4)
.....Yoshio KOJIMA and Koemon FUNAKI——43

Studies on the Putrefaction of the Aquatic Products.
I. The Mechanism and the Speciality of Developnunt of Ammonia
in the Shark Muscle.
.....Wataru SIMIDU and Keiiti OISI——47

Studies on the Spoilage of "Kamaboko"
I. On the Appearance of the Spoilage
.....Masao KIMATA——52

魚肉腐敗の化學的研究(第2報)
腐敗生産物に對する外圍條件の影響

Chemical Study on Putrefaction of Fish Muscle.
Part 2. Influences of Putrefing Conditions on the Decomposition Products.

東 秀雄・岡田 稔・山田充阿彌

Hideo HIGASHI Minoru OKADA and Juami YAMADA

We studied decomposition products of cod muscle which putrefied under various condition by changing air quantity, pH of medium. (cod muscle were incubated at 30°C for 12～14days.)

1. In anaerobic conditions (keeping in vaccum), the pH increase of medium was very slow and after 14 days pH of medium was 6.8 (cf. in aerobic condition 7. 8. see Part 1. Table 1. 2.)

The decomposition products were similar to those of aerobic condition inoppearan (Table 2.), but volatile fatty acid obtained in this case was conpased of butyric acid chiefly. (Table 3, 4.)

2. In much aerobic condition by aerating for 8 hours a day during putrefaction, the decomposition of muscle were accelerated and remarkable decreases of insoluble matter and muscle weight were noticed. (Table 5.)

3. In acidic condition (keeped pH of medium 4. 5—5. 0 by addition of H_2SO_4, H_3PO_4 and lactic acid), it seems decomposition of muscle was inhibited, and a remarkable decrese in production of volatile fatty acid was noticed. (Table 6. 7. 8.)

4. In alkalic condition (keeped pH of medium 8.5—9.0 by addition of NaOH and Na_2CO_3), we observed no remarkable influence on the decomposition products. (Table 9.)

5. When added such carbohydrates as glucose and glycerol, medium became progressively acidic, and definite influences were not observed. (Table 11.)

才 1 報に於てスケソウダラ肉を好気的に腐敗させ，原料窒素の約 $^1/_3$ は熱水不溶性として残存するが約 $^1/_2$ がアンモニアに迄分解し，更に原料乾物の $^1/_3$ 重量に相当する醋酸，プロピオン酸，酪酸，バレリアン酸を含む平均分子量 82 の揮発酸が生産される事を見た。腐敗過程に簡易な処理を施す事により腐敗生産物を質的，量的に変える事が出来るかどうかは腐敗魚利用上興味ある問題である。この見地から先ず腐敗中の外囲条件（酸素，水素イオン濃度等）を変えた場合の腐敗生産物に対する影響を検討した。

アミノ酸の微生物による分解に際し外囲条件を変える事により分解様式を異にする事は古くから種々の研究がなされている。一般に脱アミノ作用はアルカリ性（pH 7.5～8.5）で最も旺盛で又脱炭酸作用は pH 5.5 以下の酸性で行われ，最適 pH は 4.5 附近であると言われる。炭水化物が存在する時はアミノ酸の分解は著しく抑制され更に培地の酸性化に伴い酸性条件下の分解様式をとると言われる。之等の研究は主に純粋なアミノ酸に微生物を純粋培養して分解させる場合で，魚肉を長時間自然放置して腐敗せしめた場合には種々の微生物により 2 次，3 次の分解を受け，外囲条件を変えても必らずしもアミノ酸の場合と同一の影響が生ずるとは思われない。

〔実驗の部〕

（昭和 25 年 7 月 1 日受理）
東海区水產研究所業績 才 23 号

スケソウダラの肉部のみを取り，腐敗中の酸素量，水素イオン濃度等に変化を与えながら 12～14 日間 30°C で腐敗せしめその腐敗生産物を検討した。腐敗生産物は才 1 報の方法即ち腐敗魚肉を 100°C に 1 時間加熱後遠心分離して不溶物を分け，上澄液をバリタアルカリ性で減圧蒸溜して揮発塩基を除き更に硫酸酸性で水蒸気蒸溜して揮発酸を分別して残部より不揮発性可溶物を得る方法により分別定量した。

I. 対　　照

好気的条件で数回腐敗せしめその再現性を検した。原料窒素に対する各部の窒素百分率，揮発酸量，揮発酸/揮発塩基のモル濃度比は Table 1. の如くである。

変動が相当にあるが原料窒素の約 30％が不溶物，45％が揮発塩基，不揮発物は約 10％を占め，又揮発酸/揮発塩基のモル濃度比は 0.80 であると考えられる。

Table 1. Reproducibility of decomposition products in aerobic condition (ratio of N of each fraction to T-N of fresh muscle)

Sample No.	I.	II.	III.	Average
T・N of fresh muscle	2.490	2.295	2.533	
Insoluble matter (%)	23.6	33.6	32.1	29.8
Volatile base (%)	44.4	48.9	41.9	45.1
Soluble non-volatile matter (%)	19.8	5.8	8.7	11.4
Volatile fatty acid (cc as 1 N soln)	74.9	55.0	62.0	64.0
Mol ratio of volatile acid/volatite base.	0.95	0.69	0.82	0.82

II. 酸素の影響

A. 嫌気的腐敗

試料魚肉を入れた容器を毎日 1 回，眞空ポンプで排気して 10 mm 程度の減圧に保ち，酸素の少い状態で 30 °C, 13 日間腐敗させた。嫌気的腐敗では pH の上昇が極めて遅く 13 日目で pH 6.8 でインドール臭が強い。生産物の一般分析は好気的条件と殆んど変らない。(Table 2.)

Table 2. Decomposition products in anaerocic condition from 100 g of fresh muscle

	Obtained N (g)	Obtained N/T・N of fresh muscle (%)	Reference
T・N of fresh muscle	2.295		
Insoluble matter	0.891	38.8	Weight 7.7 g
Volatile base	1.005	43.8	71.5 cc as 1 N soln.
Soluble non-volatile matter	0.170	7.4	—
Volatile fatty acid	—	—	63.4 cc as 1 N soln
Total	2.066	90.0	—
Mol ratio of volatile fatty acid/volatile base.	—	—	0.89

○揮発塩基：塩化物をつくりその窒素含量を測定した。

試　料	N 含量	N 含量
0.2000 g	0.0523 g	26.15 %
NH_4Cl としての計算値		26.17 %

即ち此処に得られた揮発塩基は好気的腐敗と同様アンモニアと考えられる。

○揮発性脂肪酸：ソーダ塩の重量より平均分子量を求めた。

中和に要する 0.1 N NaOH (cc)	Na 塩の重量 (g)	平均分子量
27.39	3.1344	93.1

又ソーダ塩を濃縮乾固した後濃硫酸を加えて蒸溜し 105°C 以上の溜分を採り，更に之を分溜してその組成を検した所 150°～180°C で蒸溜されるものが主成分なる事を知る。(Table 3.)

Table 3. Fractional distillation of volatile fatty acid (34.6 g) produced in anaerobic condition

Dist. temp.	Amts. of distillate (g)	% of distillate	Ag content of Ag salt. (%)
～110°C	4.9	14.2	—
～120°C	0.8	2.3	—
～130°C	0.3	0.9	—
～140°C	0.7	2.0	—
～150°C	1.9	5.5	—
～160°C	9.2	26.6	55.99
～170°C	12.9	37.3	55.63
～180°C	2.8	8.1	—
～190°C	0.7	2.0	—

別に Duclaux 法によつて酸の検索を行つた。(Table 4. Fig 1.)

Table 4. Composition of volatile fatty acid produced in anaerobic condition determined by Duclaux method.

Fractional distillation of	Distillate									
	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	8 th	9 th	10 th
Whole volatile acid	21.1	40.7	53.8	64.4	73.7	81.2	87.6	93.0	97.0	100.0
Frac. I.	25.5	43.9	58.2	69.7	78.9	86.2	91.6	95.3	98.1	100.0
Frac. II.	20.7	36.6	48.8	60.0	69.2	78.0	84.8	90.6	95.3	100.0
Frac. III.	27.1	44.9	59.1	71.4	79.6	86.8	91.9	95.8	98.3	100.0

全揮発酸の蒸溜曲線は酪酸に近似し，Frac I. は酪酸より高く，Fra III. は 酪酸：バレリアン酸 1 に近い事を知る。

以上よりこゝに得られた揮発酸は酪酸を主成分とし，好気的腐敗の場合に比し種類も少なく，分子量の大きな揮発性脂肪酸の混合物である。

B. 通気腐敗：試料魚肉を 30°C で好気的条件で腐敗させ，1 日 8 時間宛通気を行つて酸素の供給を充分にした。腐敗中の pH は 7.0～7.2 で好気的条件の 7.6～7.8 に比し pH は低く，重量の著しい減少即ち約 30％の重量減少を伴う。又腐敗臭，アンモニア臭等の腐敗に伴う強い臭気は特に感ぜられない。腐敗生産物の一般分析は Table 5. の通りである。

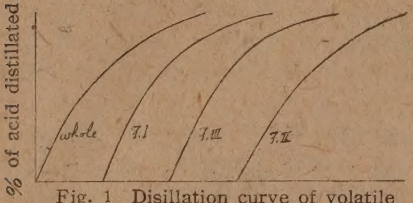


Fig. 1 Disillation curve of volatile fatty acid produced in anaerobic condition by Duclaux method

重量の著しい減少，及び不溶物の量が少いのは魚肉の分解が通気により著しく促進されることを表わ

Table 5. Decomposition products of much aerobic condition by aerating 8 hours a day from 100 g of fresh muscle

	I.			II.		
T・N of fresh muscle	2.345			2.640		
	Obtained N (g)	Obtained N/ T・N of fresh muscle (%)	Reference	Obtained N	Obtained/ T・N of fresh muscle	Reference
Insoluble matter	0.462	15.9	Weight 4.0g	0.150	5.6	Weight 1.5 g
Volatile base	0.534	22.8	38.16 cc (as 1 N soln.)	1.141	42.7	81.5 cc (as 1 N soln.)
Soluble non-volatile matter	0.326	13.9	—	0.218	8.1	—
Volatile fatty acid	—	—	36.6 cc (as 1 N soln.)	—	—	78.0 cc (as 1 N soln.)
Total	1.540	52.6	—	1.509	56.4	—
Mol. ratio of volatile fatty acid/ volatile base.	—	—	0.96	—	—	0.96

す。而も揮発塩基，揮発酸が好気性の場合と較べ特に多くないのは分解が炭酸ガス，アンモニア等の最終生産物に迄進み通気により駆逐されるものと思われる。この事は捕集し得た窒素が原料窒素の約60%程度に過ぎぬ事からも窺われる。

III. 水素イオン濃度の影響

A. 酸性腐敗

試料魚肉を好気的条件で 30°C に保ち，3 日目より硫酸，燐酸，乳酸を添加して pH 4.5～5.0 に保ちながら腐敗させた。酸性腐敗では所謂腐敗臭はなく麹漬臭に近い臭気を呈する。酸を添加して pH を低下させるとアルカリ性に移行する傾向が強く認められた。

1) 硫酸添加

硫酸を加え pH 4.5～5.0 に保ちながら腐敗せしめた結果は Table 6. の如くである。

不溶物が多く揮発塩基，揮発酸等の生産物が少いのは分解が硫酸添加により阻害される爲と考えられる。併し揮発酸/揮発塩基のモル濃度比が非常に小さく，揮発酸の生成が少いのはこの硫酸を添加した場合の特長と思われる。

Table 6. Decomposition products in acidic condition by adding H_2SO_4 to keep pH of medium 4.5～5.0 from 100 g of fresh muscle

	I.			II.			III.		
T・N of fresh muscle	2.533			2.670			2.345		
	Obtained N (g)	Obtained N/T・N of fresh muscle (%)	Reference	Obtained N	Obtained N/T・N of fresh muscl (%)	Reference	Obtained N	Obtained N/T・N of fresh muscl (%)	Reference
Insoluble matter	1.131	44.7	Weight 8.3 g	0.961	36.0	Weight 9.4 g	1.354	57.4	Weight 10.7 g
Volatile base	0.709	27.0	50.6cc (as 1 N soln.)	0.721	27.0	51.5cc (as 1 N soln.)	0.378	16.1	27.0cc (as 1 N soln.)
Soluble non-volatile matter	0.396	15.6	—	0.648	24.3	—	0.501	21.4	—
Volatile fatty acid	—	—	21.2cc (as 1 N soln.)	—	—	8.6cc (as 1 N soln.)	—	—	10.0cc (as 1 N soln.)
Total	2.236	87.3	—	2.330	87.3	—	2.233	94.9	—
Mol. ratio of volatilefatty acid/volatile base.	—	—	0.42	—	—	0.17	—	—	0.39

○揮発塩基：塩化物とし窒素含量を測定したが，N含量 26.05％で H_4cl の 26.17％より低い。

又酸化水銀法による揮発性塩基の分別定量を行つた。

全揮発性塩基N	全アミンN	全アミンN／全揮発性塩基N
18.0mg	1.1mg	6.0％

こゝに得られた揮発性塩基は6.0％のアミンを含むアンモニアである。

○揮発性脂肪酸：Duclaux 法により検索を行つた。(Fig 2.)

Distillate	1st	2nd	3rd	4th	5th
％	15.5	25.9	36.1	45.5	53.6
	6th	7th	8th	9th	10th
	61.9	70.7	79.7	88.7	100.0

即ちこの揮発酸はプロピオン酸に近い平均分子量を有し好気性腐敗の場合に比し分子量は小さい。

Fig. 2 Distillation curve of volatile fatty acid produced in acidic condition by addition of H_2SO_4.

2) 燐酸添加

燐酸を加え pH 4.5～5.0 に保ちながら腐敗せしめた結果は Table 7. の如くである。

硫酸添加の場合と同様，揮発酸の生成が少く揮発酸/揮発塩基のモル濃度比が小さい。

Table 7. Decomposition products in acidic condition by adding H_3PO_4 to keep pH of medium 4.5～5.0 from 100 g of fresh muscle

	I.			II.		
T・N of fresh muscle	2.342			2.533		
	Obtained N (g)	Obtained N/ T・N of fresh muscle (%)	Reference	Obtained N (g)	Obtained N/ T・N of fresh muscle (%)	Reference
Insoluble matter	0.886	37.0	Weight 7.1 g	1.127	44.5	Weight 8.5 g
Volatile base	0.998	42.6	71.4 cc (as 1 N soln.)	0.593	23.4	42.4 cc (as 1 N soln.)
Soluble non-volatile matter	0.194	8.3	—	0.475	18.8	—
Volatile fatty acid	—	—	32.8 cc (as 1 N soln.)	—	—	15.7 cc (as 1 N soln.)
Total	2.078	87.9	—	2.195	86.7	—
Mol ratio of volatile fatty acid/ volatile base.	—	—	0.46	—	—	0.37

○揮発酸：平均分子量をソーダ塩の重量より求めた。

中和に要した 0.1 N NaOH (cc)	ソーダ塩の重量 (g)	分子量
16.40	0.1628	77.2

プロピオン酸に近い平均分子量で硫酸の場合と同様である。

3) 乳酸添加

乳酸を加え pH 4.5～5.0 に保ちながら腐敗せしめた結果は Table 8. の如くである。

Table 8. Decomposition products in acidic condition by adding lactic acid to keep pH of medium 4.5～5.0 from 100 g of fresh muscle

	I.			II.		
T・N of fresh muscle	2.342			2.533		
	Obtained N (g).	Obtained N/ T・N of fresh muscle	Reference	Obtained N	Obtained N/ T・N of fresh muscle	Reference
Insoluble matter	0.828	35.4	Weight 6.6 g	0.767	30.3	Weight 5.7 g
Volatile base	0.872	37.2	62.2 cc (as 1 N soln.)	0.829	32.7	59.2cc (as 1 N soln.)
Soluble non-volatile matter	0.272	11.8	—	0.565	22.3	—
Volatile fatty acid	—	—	32.1 cc (as 1 N soln.)	—	—	25.8 cc (as 1 N soln.)
Total	1.972	84.4	—	2.161	85.3	—
Mol ratio of volatile fatty acid/ volatile base.	—	—	0.52	—	—	0.44

Table 9. Decomposition products in alkalic condition by adding NaOH, $NaCO_3$ to keep pH of medium 8.5~9.0 from 100 g of fresh muscle

	I.			II.			III.		
Used alkali	NaOH			NaOH			Na_2CO_3		
T·N of fresh muscle	2.490			2.490			2.490		
	Obtained N	Obtained N/ T·N of fresh muscle (%)	Reference	Obtained N	Obtained N/ T·N of fresh muscle (%)	Reference	Obtained N	Obtained N/ T·N of fresh muscle (%)	Reference
Insoluble matter	0.532	21.4	Weight 4.6g	0.612	2.46	Weight 4.8 g	0.857	34.4	Weight 6.6 g
Volatile base	1.135	45.6	81.1 cc (as 1 N soln.)	0.878	35.3	62.7 cc (as 1 N soln.)	0.868	32.4	57.7 cc (as 1 N soln.)
Soluble non-volatile matter	0.483	19.4	—	0.515	20.7	—	0.563	22.6	—
Volatile fatty acid	—	—	68.8 cc (as 1 N soln.)	—	—	—	—	—	57.4 cc (as 1 N soln.)
Total	2.150	86.4	—	2.005	80.6	—	2.228	89.4	—
Mol ratio of volatile fatty acid/ volatile base.	—	—	0.85	—	—	—	—	—	0.99

硫酸，燐酸等の無機酸の添加した場合に比し一般に不溶物の量が少い事は阻害作用が少い事を表わすと思われる。揮発酸の生成，揮発酸/揮発塩基のモル濃度比も好気性の場合に比し遙かに小であるが無機酸の場合よりは大きな値を示している。

○揮発酸：ソーダ塩の重量より平均分子量を求めた。

$$\frac{\text{中和に要する } 0.1\ N\text{NaOH (cc)}}{19.20}$$

$$\frac{\text{ソーダ塩の重量 (g)}}{0.1756}$$

$$\text{分子量} = 69.5$$

即ちプロピオン酸より稍低い平均分子量を有している。

以上 pH 4.5~5.0 の酸性腐敗ではある程度の阻害作用が認められるが，揮発酸の生成が少で，揮発酸/揮発塩基のモル濃度比が極めて小さい事は大きな特色で，而も酸の平均分子量はプロピオン酸に近く好気性の場合よりも低い値を示す。

B. アルカリ性腐敗

供試魚肉を 30°C，好気的条件に置き 3 日目より NaOH, Na_2CO_3 を添加して pH 8.5~9.0 に保ちながら 13 日間腐敗せしめ腐敗生産物を検した。アルカリ性腐敗ではアンモニア臭が強く，酸性の場合と逆に pH が低くなる傾向が認められた。腐敗生産物の一般分析は Table 9. の如くである。

一般分析の結果は好気性腐敗に比し著しい差は認められない。

○揮発酸：揮発酸の組成を Duclaux 法で検した結果は Table 10, Fig 3. の如くである。

Table 10. Composition of valatile fatty acid produced in alkalic condition by addition of NaOH (I), and Na_2CO_3 (II) determined by Duclaux method.

I. By addition of NaOH

Fractional distillation of	Distillate									
	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	8 th	9 th	10th
Whole volatile acid	14.7	27.7	38.9	49.2	58.3	66.3	74.2	82.1	90.2	100.0
Frac. I.	19.1	34.1	46.8	57.6	66.9	74.8	81.8	88.1	94.0	100.0
Frac. II.	10.5	20.5	30.0	39.6	48.9	57.9	67.4	76.9	86.7	100.0

II. By addition of Na_2CO_3.

Fractional distillation of	Distillate									
	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	8 th	9 th	10 th
Whole volatile acid	12.9	24.4	34.6	44.1	52.8	61.4	69.9	78.7	88.3	100.0
Frac. I.	17.4	31.4	43.3	53.2	62.4	71.0	78.3	85.2	92.1	100.0
Frac. II.	10.3	19.9	29.9	38.8	47.7	56.2	66.3	76.8	87.9	100.0

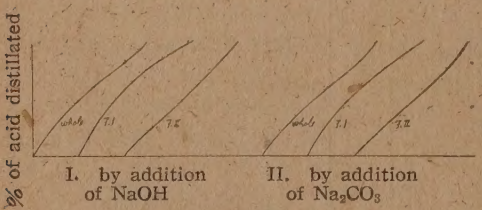


Fig. 3 Distillation curve of volatile fatty acid produced in alkalic condition by addition of NaOH, Na_2CO_3

即ちプロピオン酸よりやゝ高い平均分子量を有し，醋酸，プロピオン酸，酪酸等の混合であるが低級の酸が好気性の場合に比しやゝ多い事を知る。

○揮発塩基：NaOH 添加の場合の揮発塩基を酸化水銀法で分別定量を行つた。

全揮発塩基 N	全アミン N	全アミンN/全揮発塩基N
18.8 mg	1.6 mg	8.6 %

即ち此処に得られた揮発塩基は 8.6 %のアミンを含むアンモニアである。

アルカリ性腐敗は腐敗生産物の一般分析，性質からして好気性腐敗の場合と大きな変動はなく特に著しい影響が表われていない。この事は好気性腐敗では pH 7.6～8.2 と相当にアルカリ性に傾く事から一応納得が出来る。

IV. 炭水化物の影響

供試魚肉 100g を好気的条件で腐敗せしめ，2 日経過後葡萄糖，グリセリンを添加して更に 30°C で 12～14 日間腐敗を行わせその影響をみた。炭水化物を添加すると pH は徐々に低下し，グリセリン 10g 添加の場合には 6.2～6.6 に，葡萄糖を 10g 添加した場合には pH 5.0 迄低下し，葡萄糖を試料魚肉の乾物の 1 割，1.5g を添加した場合には 6.8 迄低下した後再び上昇して 7.4 に至つた。一般分析は

Table 11. の通りである。

Table 11. Decomposition products added with in aerobic condition from 100 g of fresh muscle

	I.			II.		
Added Carbohydrate	Glucose 1.5 g			Glucose 10 g		
T・N of fresh muscle	2.490			2.342		
	Obtained N	Obtained N/ T・N of fresh muscle (%)	Reference	Obtained N	Obtained N/ T・N of fresh muscle (%)	Reference
Insoluble matter	0.596	23.9	Weight 5.1 g	0.667	28.5	Weight 5.7 g
Volatile base	1.576	62.9	111.9 cc (as 1 N soln.)	1.034	44.0	73.6 cc (as 1 N soln.)
Soluble non-volatile matter	0.160	6.4	—	—	—	—
Volatile fatty acid	—	—	62.2 cc	—	—	67.2 cc (as 1 N soln.)
Total	2.323	93.2	—	—	—	—
Mol ratio of volatile fatty acid/ volatile base.	—	—	0.52	—	—	0.91

	III.			IV.		
Added carbohydrate	Glycerol 10 g			Glycerol 10 g		
T・N of fresh muscle	2.533			2.342		
	Obtained N	Obtained N/ T・N of fresh muscle	Reference	Obtained N	Obtained N/ T・N of fresh muscle	Reference
Insoluble matter	0.823	32.1	Weight 6.5 g	0.705	30.1	Weight 5.6 g
Volatile base	0.411	16.2	29.4 cc (as 1 N soln.)	1.072	45.7	76.5 cc (as 1 N soln.)
Soluble non-volatile matter	0.878	34.7	—	0.167	7.1	—
Volatile fatty acid	—	—	44.7 cc (as 1 N soln.)	—	—	—
Total	2.112	83.4		1.944	82.9	—
Mol ratio of volatile fatty acid/ volatile base.	—	—	1.52		—	—

不溶物の量は好気的条件に比し特に多いと言う事は認められず，炭水化物の添加により分解が阻害されるとは考えられない。

炭水化物を添加した場合の生産物の分析結果は非常に変動が大きく一定の傾向が認められない。即ち葡萄糖を添加した場合，添加量の多少に拘らず揮発酸の生成量は略同様な値を示すが，揮発塩基量は少

量添加した場合の方が遙かに多い。而もグリセリンを添加した場合，同一条件であるにも拘らず，III. では揮発塩基の生成が非常に少く，不揮発物量が多くなつて居り，IV. では之とは逆に不揮発物量が少く揮発塩基が多くなつている。

○揮発塩基：塩化物をつくり窒素含量を測定した。

葡萄糖添加	26.21 %
グリセリン添加	26.20 %

両条件とも得られた塩基はアンモニアと認められる。

○揮発性脂肪酸：Duclaux 法により検索を行つた結果は Table 12, Fig 4. の如くである。

Table 12. Composition of volatile fatty acid produced in aerobic condition added with carbohydrates, (I) glucose, (II) glycerol, determined by Duclaux method.

I. By addition of glucose.

Fractional distillation of	Distillate									
	1st	2nd	3rd	4th	5th	6th	7th	8th	9th	10th
Whole volatile acid	15.2	28.1	39.8	50.5	59.9	68.9	76.5	84.0	91.5	100.0
Frac. I.	20.5	37.5	50.6	61.5	70.3	77.2	83.1	88.8	94.2	100.0
Frac. II.	11.7	21.8	31.8	41.6	50.6	59.9	68.5	78.3	88.1	100.0
Frac III.	23.3	40.6	54.2	66.0	74.7	82.3	88.1	92.5	96.4	100.0

II. By addition of glycerol.

Fractional distillation of	Distillate									
	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	8 th	9 th	10th
Whole volatile acid	16.0	31.0	43.2	53.7	63.5	71.3	79.8	86.8	93.7	100.0
Frac. I.	17.1	31.9	44.5	55.7	65.6	74.5	82.3	89.3	95.0	100.0
Frac. II.	12.5	24.0	34.6	44.9	54.2	63.8	72.1	81.1	89.9	100.0
Frac. III.	19.0	35.5	48.9	60.3	70.1	78.2	85.1	91.3	96.0	100.0

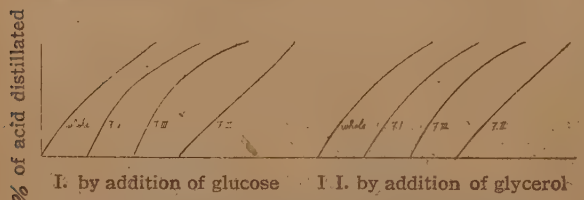


Fig. 4 Distillation couve of volatile fatty acid produced by addition of carbohydrates, (I) glucose, (II) glycerol.

即ち酪酸とプロピオン酸の中間の平均分子量を有し好気性の揮発酸とよく似た組成即ち，醋酸，プロピオン酸，酪酸バレリアン酸等の混合であると思われる。

〔摘要〕

スケソウダラ肉を 30°C，12～14日間腐敗させその過程中に酸素量，pH を変えてその影響を検し

た。

I. 酸素量の影響

A). 10 mm 程度の減圧下に保つて酸素量を減少せしめて腐敗せしめると腐敗生産物の一般分析は好気的腐敗の場合と殆ど変りはないが酪酸を主成分とする比較的分子量の大きい，少数の種類の揮発性脂肪酸を生ずる。

B). 通気を行つて酸素量を充分に補給した場合，分解は促進され不溶物，捕集窒素量の著しい減少を来す。

II. 水素イオン濃度の影響

A). 硫酸，燐酸，乳酸が加えて pH 4.5～5.0 に保つて腐敗せしめると分解は阻止される傾向が認められ，又揮発性脂肪酸の生成が非常に少くIIその平均分子量も 70 前後で好気性の場合よりも低い値を示す。

B). 苛性ソーダ，炭酸ソーダを加え pH 8.5～9.0 に保つて腐敗させたが好気性腐敗に比し特に著しい差異は認められなかつた。

III. 炭水化物の影響

葡萄糖，グリセリン等の炭水化物を加えて腐敗せしめると培地は酸性に傾くが，生産物の変動が大きく一定の傾向が認められなかつた。

ムラサキイガイの放卵放精
第3報 卵巢卵は何故受精不可能か——卵の成熟する時期と場所*

Spawning of *Mytilus edulis*

(3) Why do not fertilize the Ovarian Eggs ?

—— Where and when do the Eggs mature ?

岩田清二 Kiyotugu Seizi IWATA

(東海区水產研究所)

In *Mytilus edulis* spermatozoa taken from its testis are active in sea water and powerful in fertilization, while eggs taken out of its ovary would not be fertilized by any spermatozoon.

The ovarian eggs of non-spawning mussel are always inmature and still in germinal vesicle stage, whereas those of spawning one lose already their germinal vesicle and are fertilizable in high percentage.

The eggs spawned naturally are all mature in stage, and those taken from oviduct of spawning mussel are also sinilar in nature as the spawned eggs. A mussel with inmature eggs is stimulated electrically and discharged abundantly the mature eggs in an hour on an average. Then the maturation must be taken place in the ovary in short time.

多くの研究者がムラサキイガイの卵巢から卵を取り出して人工受精を試みたが，Mathews[3] が 100 余個の材料中只の一回だけ成功したと述べているのみで，其の後の人々 1,4) は皆失敗に終つている。何故卵巢卵は人工受精が出来ないのであろうか。その原因を探究した結果を茲に報告する。

材料と方法

ムラサキイガイは採集してからしばらく空気中にあつたものを海水の中に入れてやると自然に產卵を始めることが稀ではない。又前に報告したように[2] 貝に電気刺激を与えても容易に產卵させることが出来る。このようにして產み出された卵は非常によく受精し発生するので，卵巢から採つた受精不可能な卵と產み出された受精可能な卵とを比較する実験には好適な材料と思われる。

卵巢から卵を採る場合には先ず貝柱を殻からはがし，(A) 閉殻筋と心臟部の間の外套膜，(B) 鰓の外側を蔽う部分の外套膜，及び (C) 內臟囊の表皮にメスで切り口を作り，內部の卵巢からにじみ出て来た卵をピペットで吸い取つた。これを時計皿に移し，皿を水平に円く動かしながら重い大形な卵を中央に集め，未熟な軽い卵や細胞崩壞した卵，其の他の雜物をピペットで吸つて捨てた。この操作を数回繰り返えして重い大形な卵のみを集めた。これを便宜上卵巢卵と呼ぶ。

精子も体內から採る場合には，同様に外套膜を傷つけて滲み出て来たものを時計皿に移し，媒精する時に適当な濃さに海水でうすめて使用した。これを精巢精子と呼ぶことにする。

(昭和 25 年 7 月 25 日受理)

* 東海区水產研究所業績 才 号

電気刺激によつて卵と精子を採る方法は前報文に示した通りである[2]。

室温 11°C 内外では受精後 2 時間位で才 1 極体が出され，2 時間半位で才 2 極体が放出され，才 1 分割は受精後約 3 時間で始まる。測定は受精後 3 時間半から 5 時間の間に行い，分裂したものと極体を放出したものとを受精したものと見做して受精率を求めた。

実験は 12 月に行い，温度は 10.5～14.4°C であつた。

結　果

1 先ず才一に精巣精子を自然産出卵又は電気刺激による産出卵にかけて見た。結果は才 1 表に示したように，精巣精子を用いても電気刺激によつて放出された活溌な精子に劣らぬ極めて高率な受精率を示した。即ち卵さえ熟しているならば精巣精子を用いても人工受精は可能なのである。

Table 1. Comparison between fertilizing powers of spermatozoa that were discharged by electric stimulation and that were taken from testis. Eggs were shed by electric stimulation.

Eggs shed from	Spermatozoa discharged	Spermatozoa taken from testis
	%	%
No. 21	91	96
No. 29	93	94
No. 32	98	98

精巣からとり出したばかりの精子は海水でうすめても暫くは動かないが，やがて活溌に活動するようになる。

2 逆に卵巣卵に電気刺激によつて産み出された活溌な精子をかけても殆んど受精しない（才2表）。もつとも卵巣卵は全部が全部受精しないのではなく，中には受精し分裂する卵もあるにはあるが，実験した 16 個体の中最もよい受精率を示したもの

Table 2. Fertilization percentage of eggs taken from the ovary and inseminated by spermatozoa discharged by electric stimulation. Table shows 8 examples out of 16 experiments.

Egg supplier	Position of ovary	Fertilization %	Egg supplier	Position of ovary	Fertilization %
No. 14	A	0	No. 35	A	2
	B	0		B	0
	C	0		C	1
No. 15	A	16	No. 38	A	0
	B	0		B	1
	C	1/9*		C	0
No. 16	A	0	No. 42	A	2
	B	1		B	0
	C	0		C	0

	A	1		A	0
No. 17	B	1	No. 44	B	0
	C	0		C	0

A: Ovary is situated in the mantle between the adductor muscle and the pericardium.
B: Ovary in the mantle covering the gills
C: Ovary in the visceral cavity
Lettering A, B and C are common to all tables.
* Only 9 eggs were obtained and one of them cleaved.

でも僅か 16％に過ぎなかつた。

産み出された卵は殆んど全部が胚胞のこわれた成熟分裂中の卵であるのに反し，卵巣卵の殆んど全部は明らかな胚胞を持つた未成熟卵で受精しないのも当然である。

従つて卵巣卵と精巣精子とを用いて人工受精が出来ないのは，精子が不活溌な爲ではなく，一に卵が未成熟なことに原因するものと考えられる。

3 処が自然に産卵している貝の卵巣を傷つけて卵を取り出してみると胚胞のこわれた成熟卵が沢山にとれ，精子をかけると高率な受精率を示しよく分裂した（才 3 表）。

Table 3. Fertilization percentage of eggs taken from various parts of gonad of spawning individual and inseminated by spermatozoa discharged by electric stimulation.

Egg supplier	Eggs taken from ovary			Shed eggs	Eggs taken from oviduct
	A	B	C		
	%	%	%	%	%
No. 2	—	78	—	96	96
No. 18	—	44	18	71	71
No. 19	95	86	93	96	98

従つて卵巣卵は産卵時卵巣内で受精可能な状態になるのであつて，卵巣から生殖孔迄運ばれる途中で受精可能になるのではない。又産卵中でない個体の卵巣内には受精可能な卵は殆んどなく，産卵中のもののみが受精可能な卵を持つているのであるから，産卵反応が始まつてから極く短時間の間に卵は卵巣内で胚胞がこわれ受精可能な状態になると考えざるを得ない。

4 次に電気刺激によつて産卵を始めた場合にも，自然産卵の場合と同様に卵巣内に受精可能な卵が出来るか否かをためしてみた。産み出された卵では胚胞はすでにこわれていてよく受精するのに反して，少量しか産卵しない貝では卵巣卵は殆んど全部が胚胞の明瞭な受精不可能な卵であつた。然し多量に産卵しつゝあるものでは，自然産卵の場合と同様に卵巣卵でも成熟分裂中のものが多く，高率な受精率を示した（才 4 表）。

電気刺激をしてから産卵が始まる迄 1 時間前後を要し，長いものでは数時間を要することもあるが，刺激してからまだ産卵が始まらぬ中に卵巣卵を採つてみると，やはり受精可能な卵を相当持つているものがあつた（才 5 表）。

要するに電気刺激による人爲産卵の場合にも，刺激してから短時間の間に卵は卵巣内で受精可能な状

Table 4. Fertilization percentage of ovalian eggs and shed eggs of discharging individuals by electric stimulation. They were inseminated by spermatozoa discharged also by electric stimulalion.

Egg supplier	Eggs taken from ovary			Shed eggs	Remarks
	A	B	C		
	%	%	%	%	
No. 29	59	86	94	93	heavy discharge
No. 32	83	2	85	98	moderate discharge
No. 39	10	15	15	98	light discharge
No. 45	82	93	93	96	copious discharge
No. 48	45	65	84	97	heavy discharge

Table 5. Fertilization percentae of the ovarian eggs of the mussels, which were stimulated electrically but not yet began to shed. They were inseminated by the spermatozoa taken from the testis.

Egg supplier	Position of ovary	Fertilization %	Egg supplier	Position of ovary	Fertilization %
No. 22	B	75	No. 27	B	21
No. 23	B	23	〃	C	23
No. 24	B	5	No. 28	B	14
No. 25	B	13	No. 46	A	42
No. 26	B	4	〃	B	8
No. 27	A	27	〃	C	53

態になると考えられる。

5 以上の実験から成熟するのは卵巣内であると考えざるを得ないが，猶この点について補足的な証明を加えておこう。

産卵中のもので輸卵管の末端から 1 cm 程離れた処に注射針で孔をあけ，そこから出させた卵と生殖孔を通つて産み出された卵とを比較してみると，両者共に殆んど全部が胚胞のこわれたもので，殆んど差のない高い受精率を示した（才 3 表）。従つて輸卵管に来る迄には卵はすでに胚胞がこわれ受精可能な状態になつていることが判る。

又前述のように産卵中でない個体の卵巣からは胚胞が明瞭で受精不可能な卵のみしか採れないが，切片標本で見ても卵巣内には胚胞明瞭な卵のみしか存在しない。これに反して現に産卵中の個体からは胚胞の消えた受精可能な卵が沢山に採れるが，切片標本で見ても小胞内に遊離している卵はすべて胚胞がこわれたもので，僅に胚胞の明瞭な小形な卵が壁に見られるに過ぎない。これから見ても卵の成熟分裂が始まるのは小胞内であることは明らかである。

考　　察

上述のようにムラサキイガイの産卵中のもの〻小胞内には胚胞の消失した卵が沢山に見出されるが，崎[5]は産卵継続中のアサリの卵巣切片標本から，卵巣壁を離れ輸卵小管内に集つた卵では既に胚胞はなく才 1 成熟分裂の紡錘が現われていると述べている。アサリでも胚胞崩壊が始まるのは小胞内であると

思われる。

元村[7]はイトマキヒトデで卵胞上皮をかぶつたまゝの卵は海水中で成熟分裂が起らず受精しないが，試驗管に入れて十數回振り卵胞上皮を取り除くと胚胞がこわれ受精可能になることから，狹い生殖門を通過する時に機械的に卵胞上皮が取り除かれて受精可能になることもあり得ると考えている。然しムラサキイガイの場合には胚胞がこわれるのは卵巢内であり，又卵胞上皮のはがれた胚胞明瞭な卵を海水中に放置しても一向に胚胞はこわれない。この点ヒトデと大いに異なる。

自然產卵中のもの，或は電氣刺激によつて多量に產卵中のものゝ卵巢からは受精可能な卵が沢山とれるのに，電氣刺激によつて少量しか產卵しないものからは產卵中でも受精可能な卵が殆んどとれない。これは產卵を誘發するような刺激を貝が受けた場合，卵巢内の卵全部が成熟して受精可能になるのではなく，或る程度以上に發育した卵のみの胚胞がこわれて成熟するのであろうから，發育した卵が多い場合には刺激によつて多くの卵が成熟し受精可能になり，從つて產み出される卵の數も多く，卵巢からも沢山の受精可能な卵をとることが出來るのであろうし，これに反して卵巢内の卵がまだ余り發育していないものばかりの時には，刺激しても胚胞がこわれ受精可能になるものは殆んどなく，從つて產み出される卵の數は極く少數であり，卵巢内には依然として胚胞明瞭な卵が殆んど全部を占めているという事情によるのであろう。

自然產卵の場合にも產卵を誘發するような刺激があつて，それに反応した結果として產卵が始まると思われるが，その刺激が如何ように未成熟卵に働いて成熟を起させるのかは今の処全く不明で將来の研究に待たねばならない。

終りに臨み本報文の校閲を賜つた滝庸博士に厚く感謝の意を表する。

文　献

1) Field, I. A.: 1922, Bull. U. S. Bur. Fish., **38**, 127
2) 岩田清二: 1950, 日水誌, **15**, 443
3) Mathews, A.: 1913, J. Mar. Biol. Assoc., N. S., **9**. (4)
4) 宮崎一老: 1935, 水講研報, **31**, (1), 1
5) ——: 1936, 水講研報, **31**, (2), 1
6) Motomura, I.: 1941, 東北大理報 (生), **16**, 433
7) 元村　勳: 1941, 植動, **9**, 273

ムラサキイガイの放卵放精
第4報 塩化カリ注射による放出*

Spawning of *Mytilus edulis*
(4) Discharge by KCl Injection

岩田清二 Kiyotugu Seizi IWATA
(東海区水產研究所)

Mytilus edulis could be induced to discharge the reproductive substances by the injection of isotonic M/2 KCl aqueous solution into its visceral cavity. Even by 0.5 cc injection almost all of the animals reacted to spawn. Reaction time was ranged from about 1 hour to more than 5 hours. In most cases, eggs or sperm were carried out of the shell by weak current of cilliary motion of the mantle. These aspects are somewhat differ from either natural spawning or the way induced by electric stimulation, in which the spawning takes place about 1 hour after the stimulation and the reproductive substances were carried far out of the shell by strong exhalant current. However, the eggs discharged by KCl injection are all matured and fertilizable by the spermatozoa, which are also discharged by the same way.

著者はさきにシオフキ其の他の二枚貝の內臟囊內に海水と等張な塩化カリの溶液を注射して高率に放卵放精させ得ることを報告した[1,2]。今回ムラサキイガイに同様な注射を行い，これでも極めて確実に放卵放精を起させ得ることが判つたのでその結果を報告する。

方　法

使用したムラサキイガイは千葉県浦安地先の海中の棒杭に附着したものである。
実驗は 3 月上旬に行つた。

両殻間に 6 mm 径の硝子棒を挿入して半開きにし，注射器で M/2 KCl 水溶液を內臟囊內に注入した。注射し終つてから挿入した硝子棒をぬきとり，海水を入れたシヤーレに貝を移して觀察した。

結　果

1. 放出率 KCl 溶液を 0.5 cc 注射した 10 個体も，1.0 cc 注射した 10 個体も全個体放出した。対照として海水を 1.0 cc 注射した 10 個体は 1 個体だけが放卵したに過ぎなかつた（才 1 表）。

2. 放出までの時間 注射してから放出開始までの時間は 0.5 cc 注射したものより 1.0 cc 注射したものの方がより長時間を要する傾向が見られたが，個体差が極めて大きく同じく 1 cc 注射した場合でも最も早く放出が始またもので 50 分を要し，注射後 5 時間以上もたつて放出を始めたものも相当に多かつた（才 1 表）。

3. 放出の様式 貝に注射し終つて，挿入した硝子棒を取り去ると殻は閉ぢる。海水を貝に注射したものではすぐに殻が開き盛に水を出し入れするが，KCl を注射したものは中々殻が開かず，数 10 分乃至数時間もたつて僅に殻が開き出し，粘液でまとめられた白色の汚物が出水孔附近から出される。然し出水孔から強い水流が出たことは少なく，やがて出てくる卵や精子も殻の縁からこぼれるように出されてくることが多かつた。時には卵が塊状に出されて出水孔附近に卵の堆積を作つたこともあつた。

（昭和 25 年 8 月 26 日受理）
* 東海区水產研究所業績 才　号

Table 1 Reaction time for discharge of sexual products by KCl injection

Injection	Rate of discharging	Reaction time (hours)					
		0～1	1～2	2～3	3～4	4～5	>5
KCl 0.5 cc	10/10	0	4	1	2	1	1
KCl 1.0 cc	10/10	1	0	2	1	2	2
sea water 1.0 cc	1/10	1	0	0	0	0	0

もつとも中にはかなり強い水流に運ばれて卵や精子が運び出され，殆んど正常に近い状態で放出したものもあつた。

放出持続時間も個体差が甚だしく，僅かに数分で止んでしまつた場合もあり，又数時間に亘つた場合もあつた。

4 放出生殖物質の性状と人工受精 放出された卵はすでに胚胞のこわれたものが大部分を占め，精子も極めて活溌に活動していた。KCl 注射によつて放出させた卵と精子とを用いて容易に人工受精が出来，その後の発生も正常であつた。

5 電氣刺激による人為産卵法との比較 才2報[3]で貝の体に電気刺激を与えて放卵放精させる方法を報告したが，今回の KCl 注射による方法と比較して見ると，確実に放出させ得る点，放出させた卵と精子とを用いて容易に人工受精が出来る点は両法共に同じであるが，次の点で非常な違いがある。

a) 電気刺激法では貝が刺激後閉殻している時間は割合に短かく 10 数分乃至 2,30 分位のものであり，放出開始までの時間も 30 分乃至 2 時間位のものである。処が KCl 注射の場合には 0.5 cc 注射したものでも最も早く開殻したもので 30 分後であり，5 時間後にも猶閉殻のまゝのものが 10 個体中 2 個体もあつた。つまり KCl 注射の場合には注射後閉殻している時間が長く，それだけ放出開始が遅れる，殊に多量に注射する場合程愈々この傾向が強い。 b) 電気刺激の場合には殆んど正常産出の場合と同様に強い水流にのつて卵や精子が運び出されるが，KCl 注射の場合には強い水流が出ることはあまりなく，卵や精子は殻の近くに堆積することが多い。

要するに電気刺激の場合には刺激から早く開放されるのに，KCl 注射の場合には強い KCl の作用がいつまでも持続してこのような差異を生ずるものと思われる。卵や精子を生み出す様子から見ると電気刺激による産出状況の方が KCl 注射によるものよりも自然に近い。

本報文の校閲を賜つた滝崎博士に厚く感謝の意を表する。

文 献

1) 岩田清二 1948 本誌，**13**，188
2) ———— 1948 本誌，**13**，237
3) ———— 1950 本誌，**15**，443

水産製品の酢漬に關する研究

Studies on the Pickle of Fish Products.

新田忠雄・梅本　滋・中井俊介・西村慶之助
Tadao NITTA, Shigeru UMEMOTO, Toshisuke NAKAI and Keinosuke NISIMURA
（內海区水產研究所，東北海区水產研究所）

The possible dencity of acetic acids solution of pickle are 3% at fresh meat, and 1% at fish cakes. The fresh meat pickle became softend and soluble gradually, therefore we must prevent the autolytic enzyme action for long storage. High temperature makes it possible, but the meat coagulate. We failed preliminary salting before pickling, and succeeded after all to soak the meat (more than 1 hour) in alkaline solution (the solution as 1% of ammonia solution) at first, and then to pickle in acetic acid solution.

水產製品の酢漬について從來行われて來た研究は[1][2] 酢漬品の軟化防止の必要があることを述べている。吾々はこの問題を解決するため，酢漬の化学的研究を行い，更に軟化防止を研究し魚肉に含まれる自己消化酵素をアルカリによつて作用を止める方法に一応成功したのでその結果を報告する。

実　驗　の　部

I. 酢漬と pH の變化

(1) 冷凍鮫肉を使用し生肉，煮熟肉及びさつま揚げについて酢漬貯藏中の pH の變化をしらべた。使用した肉塊の大さは 20 g 前後であり 1, 3, 5% の醋酸液に漬けた。(オ一図)。この結果現われた事は液の pH が 3～6 時間で急變して pH 4 附近になる。pH が 5 を越すと pH の變化が早くなり肉は惡變する。生肉は 3% さつま揚げは 1% で保存が可能である。

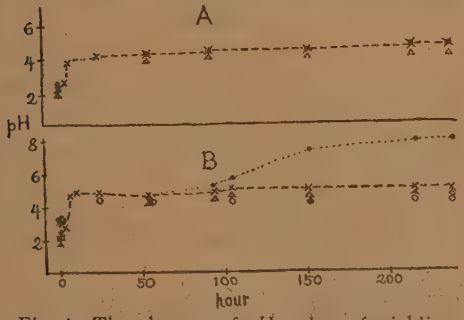


Fig. 1 The changes of pH value of pickling solution during storage. A. fried fish cakes. B. fresh meat
● 1% acetic acid, × 3%, △ 5%, ○ the curve of boiled meat.

(2) 前と同じ試料を 15 日間冷藏庫内に保存して後醋酸を用い前同樣の試驗を行つた (オ二図) しかし 3% でも保存出來なかつた。これは鮮度が落ちた試料に於ては保存が困難な事が現われたのであろう。

(3) pH の變化を追求するために滴定曲線を求めてその狀態を追求した。(オ 3 図) 細切した肉を 2 倍の水で抽出したものと，トルオールで防腐し 40°C 3 日間保存したものの抽出液について比較した。(A) は抽出液を 6% 醋酸で滴定したもの (B_1) は抽出液と自己消化液の比較 (B_2) は鮫の生，塩藏，煮熟肉，市販竹輪，鳴戶巻，さつま揚を二倍量の水にひたし一日冷藏庫内に放

* 內海区水產研究所業績 オ 2 号
昭和 24 年 7 月 24 日受理

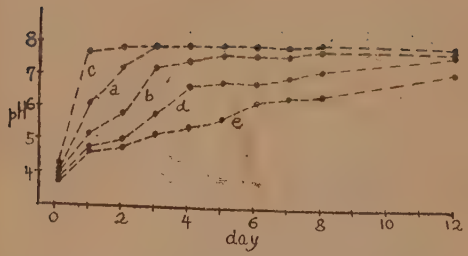


Fig. 2 The changes of the pH value of pickling solution during storage, here the meat lost freshness before soaking. a 1 %, b 1.5 %, c 2 %, d 2.5 %, e 3 % acetic acid solution either.

置抽出した液を用いて比較した結果である。これによると醋酸液に少しの肉滲出液が加わると pH は 4 附近になる。又 pH が 5 近くになると液の緩衝力は少なく忽ち変化し易い可能性が多くなる。自己消化液には微アルカリの所に強い緩衝力がある。又加工品の比較に於ては塩蔵品及び練製品は生に比してこの微アルカリに於ける緩衝力は少ない。

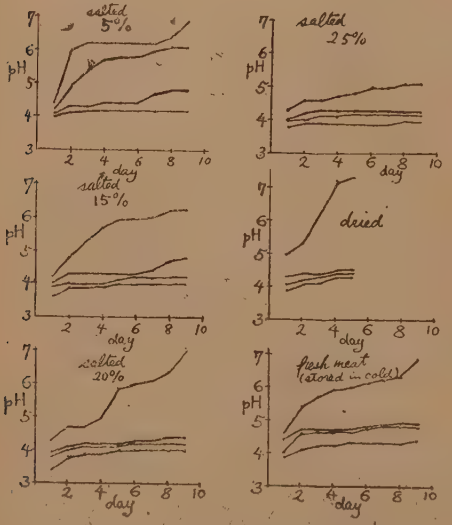


Fig. 4 The changes of pH value of 1, 2, 3 and 6 % acetic acid solution during meat storage. The meat are salted or dried before marinade.

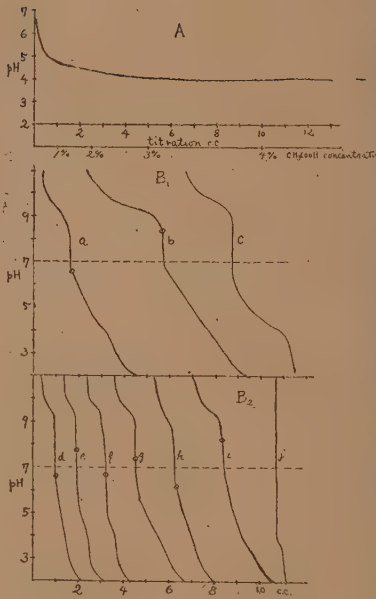


Fig. 3 The titration curve of extracted solution.
A. 5 c.c. extracts are titrated with 6 % acetic acid solution.
B. extracts are titrated with N/10 NaOH and HCl solution.
a, i fresh meat
b meat softend by autolytic action
c Satumaage
e Narutomaki
f Chikuwa
g boiled meat
h salted meat
c CH_3COONH_4 solution
j water

II. 酢漬と食塩の関係

塩蔵して酢漬にしたらどうかと考えて試験を行つた。

(1) 5, 15, 20, 25 % の食塩液に 1 日立塩漬した肉片を 1～6 % の醋酸液につけてみた。又比較のために日乾肉，及び冷蔵庫内で保存した生肉についても比較した（才 4 図）

この結果 15 % 以上の立塩漬肉又は日乾品は 2 % の醋酸で保存出来た。

(2) 醋酸に食塩を加えて防腐力が増加するかをしらべたがやはり 3 % の醋酸が必要であつた。

塩藏肉の 1 % 醋酸漬を pH 5 に近ずく毎に液を取かえて保存を続けてみた。又さつま揚げについても行つた。(才 5 図) 塩藏品と加熱処理品を比べて塩藏品では自己消化によりたえず pH の変化が行われる事をみとめた。

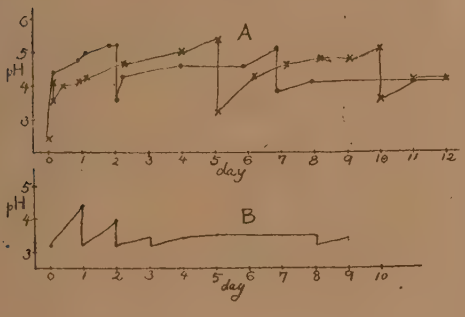


Fig. 5 The changes of pH value of 1 % acetic acid solution during meat storage. The solution are changed several times.
A ● salted and dried meat, × salted meat. The solution are changed when the pH showing over 5.
B. fried fish cakes. the solution are changed every day at first.

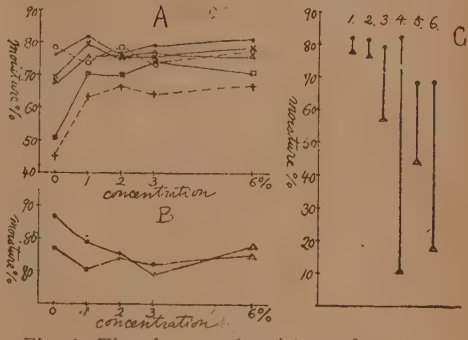


Fig. 6 The changes of moisture of meat.
A ● 5 %, × 15 %, △ 20 %, □ 25 %. salted, + dried, ○ fresh meat.
B 5 % salted and fresh meat stored in cold box. here the meat became softened and muddy.
C △ before, ● after 3 days store.
1, fresh meat. 2, boiled meat. 3, 4, dried with heat.
5, 6, dried in sun shein.

JJJ. 醋漬中の肉の変化

醋漬中に肉が軟化することはすでに明かであるがその軟化については性質上，水分の吸收と自己消化の進行について比較してみた水分の変化について生，塩藏，乾燥肉について比較してみた。(才 6 図) この結果で現れたことは塩藏では食塩の多いほど水分が少ない。乾燥品は水を吸つて生の場合に近くなるが日乾は水の吸收が少ない。又肉の水分増加は繊維の消化分解に伴なつて行われ醋酸の多い肉は消化が

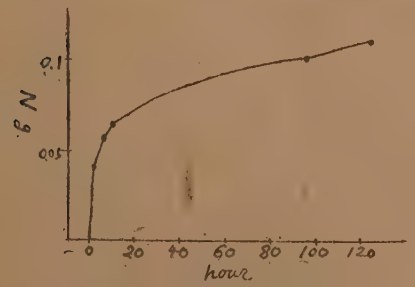


Fig. 7 The changes of N. % of extracted solution. (gr in 10 c.c. solution)

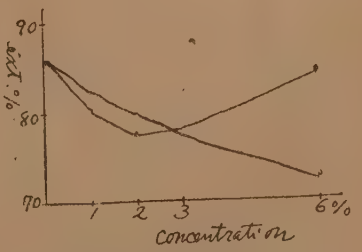


Fig. 8 The changes of N. % which can not coagulate.

強く行われる。

(2) 自己消化の進行を液中の N の増加でみて行つた。(オ7図) 又液中の N の変化を醋酸液と食塩水とについて比較した。(オ8図) 目立つたことは可溶性 N の中全 N に対する非凝固性 N の比率が食塩水では減少し醋酸液では 2% 以上で増加していた。つまり醋酸では 2% より濃いほど消化が強いと思われる。

IV. 自己消化の防止に関する研究

(1) 食塩添加が自己消化を防止する可能性をしらべた。(オ9図) その結果は防止出来ないと考えられた。

Fig. 9 The changes of xtractible N. % in total N. of meat.
● before acetic acid storage.
■ after 3 days storage at 37°C

オ1表 醋漬保存試験

No.	処理	保存一ケ月 38°C	保存一ケ月常温
1	煮て立塩とする	粘着性なく固し	同左
2	煮て撒塩とする	〃 (1)にまさる	〃
3	煮て撒塩し乾燥する	(1)と(2)の中間	〃
4	塩蔵後煮る	肉がボロボロにせぬ点で上にまさる	〃
5	塩蔵し日乾す	のり状	多少しまりあり
6	塩蔵し塩抜きす	のり状	すぢ残る
7	塩蔵し	もろもろとしてつぶれる	肉が多少ゆるい程度
8	塩蔵し加熱乾燥	水分少なく固し	同左

(2) 加熱による自己消化の防止を考えた。(オ1表)

この結果加熱が自己消化を防止する事は明かであるが製品がぼろぼろになり食品としての価値を失うものと考えられる。

(3) 加熱温度の調節による自己消化防止の可能性をみようとして実験を行つた。

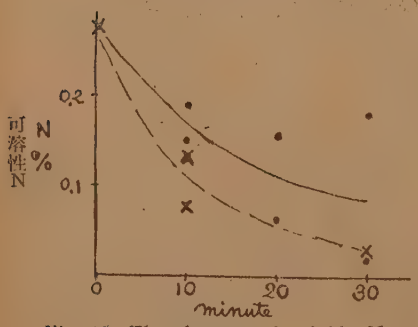


Fig. 10 The changes of soluble N. % of meat (Sawara) after 2 days storage in 40°C. Before storage, the meat are warmed 10—30 minute. ● 50°C, × 60°C.

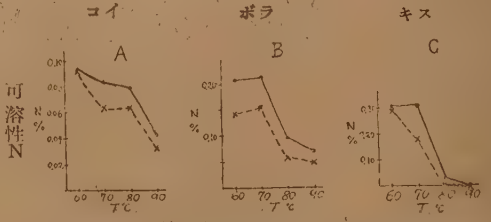


Fig. 11 The changes of soluble N. % of meat (A. Koi, B. Bora, C. Kisu.) The former treatment; the temperature, 60—90°C. the period, ● 10 minutes, × 60 min.

まずサワラについて 50°C, 60°C で 10~30 分間加温 40°C に2日間保存して可溶性 N の変化をしらべた。(オ10図) ところがいずれも可溶性 N の増加をおさえ得た。次にコイ, ボラ, キスについて行つ

た。(才 11 図) 又魚の大小をボラについて比較し (才 12 図) 更にボラを用い加熱時間と作用の関係を比較した。(才 13 図)

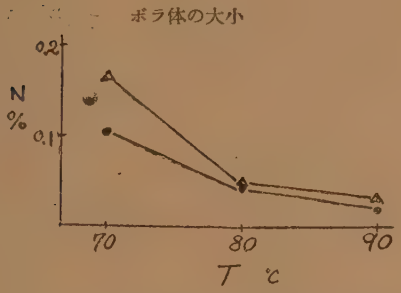


Fig. 12 The changes of soluble N. % of meat (Bora) (△ 12 cm long, ● 25 cm long) The former treatment; temp. 70—90°C. period, 60 minutes.

(ボラ 70°C)

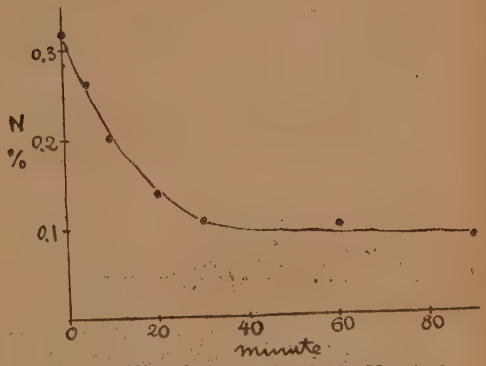
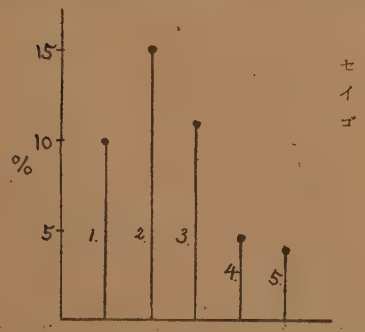


Fig. 13 The changes of soluble N. % of meat (Bora). The former treatment; temp. 70°C. period, 0—90 minutes.

これらの結果かろみられることは自己消化酵素の熱に対する抵抗力は淡水魚の鯉は強く 90°C 近くを要しこれに比しボラは 80°C から，又キスは 70°C から，サワラは 50°C でも作用が防止される様にみ



(1) HCl 5 %
(2) CH_3100H 5 %
(3) H_2O
(4) NH_4OH 5 %
(5) NaOH 5 %

Fig. 14 The changes of soluble N. % (Seigo). The meat are soakes 18 hour in some pH* solution at ice box, and then washed and autolysed 48 hours at 40°C in acetic acid solution. * 1, 5% HCl. 2, 5% CH_3COOH. 3, 5 water. 4, 5 % NH_4OH. 5, 5 % NaOH solution

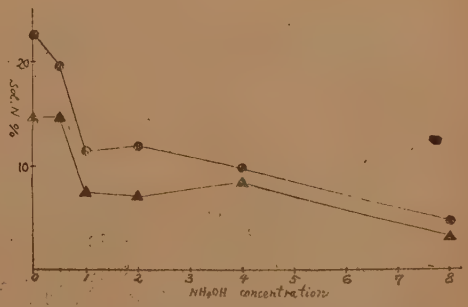


Fig. 15 The changes of soluble N. % (Konosiro). The meat are soaked in ammonia solution about 1 days, wash and autolysed (▲ 44 hours, ● 112 hours) at 40°C.

られる。魚体の大小については小型の方が自己消化作用は強い様であるが熱については変りはない。熱の作用に対する時間的抵抗性は 30 分迄にじよじよに行われ 30 分でほゞ固定される。熱凝固による食品的価値の問題は大きく 50°C でも肉の弾力は失わ

れ勿論用途にもよろうが，この方法としても実用的価値をみとめられない。

(4) 酸或はアルカリによる自己消化の防止についてしらべた（才14図）この結果アルカリが効果的である事を知つたので次にアンモニア水溶液による濃度との関係（才15図）及び浸漬時間の関係（才16図）を比較した。

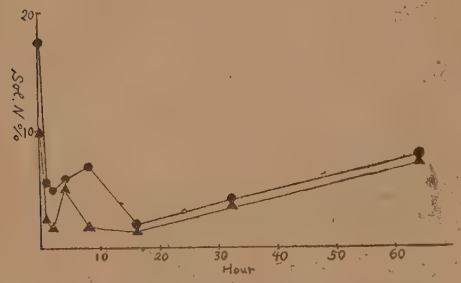


Fig. 16 The changes of soluble N. % (Konosiro). The meat are soaked in the 2 % ammonia solution about several hours, washed and autolysed (▲ 24 hours, ● 48 hours) at 40°C.

アルカリ濃度については濃度が濃いほど作用が強いが 1 % で比較的効果的だと考えられる。時間は接触時間以上は変化ないと考えられた。

以上の結果から考えてこのアンモニアによる処理は実用上にも応用し得る可能性があると考える。よく水洗いして醋酸漬けとした製品は別にアンモニアに依る害は考えられない。肉質の変化については更に考察の余地が多く今後考えていきたいと思う。

摘　要

(1) 生鮫肉は3%，練製品は1%の醋酸で保存出来る。

(2) 鮮度が古いと酸の濃度を更に濃くする必要がある。

(3) 液の pH は 4 以上に保たれ，pH 5 をこすと緩衝力が弱く，すぐいたんで来る。

(4) 自己消化により微アルカリに強い緩衝力を もつものが生じる。それは練製品や塩蔵品には少ない。

(5) 15 %以上の立塩製品は 2 % の醋酸で保存出来た。

(6) 醋酸に食塩を入れたが保存力はまさなかつた。

(7) 塩蔵の塩分多いほど浸漬物の水分が少ない。生と煮肉と加熱乾燥品の水分は大差なく，日乾品の水分吸収は少ない。

(8) 自己消化液は可溶性窒素を増加するが，2 %以上の酸濃度では濃いほうが可溶性非凝固態窒素の増加が多い。

(9) 塩蔵の自己消化防止はこの実験では効果がなかつた。

(10) 加熱は自己消化を防止するが，肉が熱凝固するため用途が限られる。

(11) 自己消化酵素はコイ 90°C，ボラ 80°C，キス 70°C，サワラ 50°C で作用が弱まるのを認めた。

(12) 肉をアルカリ溶液につけると自己消化が防止される。1 % 以上のアンモニア水溶液で明かにみとめられ浸漬時間 1 時間で充分である。この応用により自己消化を起さぬ酢漬の製造が可能であろう。

御助言を頂いた東秀雄博士に感謝する次第である。

参考文献

(1) 永田，野口　日水連　2 (2)　1932

(2) 野口，尾藤　日水連　14 (5)　1949

おごのり (*Gracilaria confervoides*) より寒天の製造に關する研究 (第1報)

Studies on the Preparation of Agar-agar from *Gracilaria confervoides* (part 1)

舟木好右衞門・小島良夫

Koemon FUNAKI and Yoshio KOJIMA

(東京工業大学 資源化学研究所)

(Chemical Research Laboratory of Natural Resources, Tokyo Institute of Technology)

Reviewing the chemical literature, the writers have been led to the conclusion that Rhodophceae contain the two varieties of colloidal matter, that is, sol-gel transformation is reversible according to the temperature (I) and not reversible (II) as follows:

$$R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>Me \quad (I) \qquad R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>R' \quad (II)$$

As (I) and (II) are closely related in their chemical formulae, an attempt has been made for substituting one of succharide radicals (R' and R) of (II) with Ca to obtain (I) from *Gracilaria confervoides*.

In this report, firstly general discussion of the probability taking place the reaction above mentioned, secondarily some experiments on the treatment of *Gracilaria confervoides* with alkaline solution and that containing Ca^{++} are described.

The alkali treated *Gr. confervoides* contains ca. 50 % of agar substance and that treated with alkaline solution containing Ca^{++} shows the ca. 60 % content of agar. Both may be used effectively as raw material for making pure agar-agar.

I. 緒 論

わが国古来からの特産物である寒天は水產加工物として独自の地位を占めているが，その製造は主として石花菜を原料とする全く原始的な自然にのみ依存する方法によつている。したがつてその品質の向上，均一化，生產原価の低下等は望み得べくもなく更に工業的な大量生產には極めて難色がある。寒天がわが国の特產物として非常に多方面な極めて重要な独特の工業的用途を持ち戰後輸出品として特に注目されている今日これは洵に重大なことがらである。よつて筆者等は採取が容易で增殖し得られ原料的に制限されることの少ない海藻を使用して工業的な寒天の製造法を確立しようと試みた。

寒天質を含有し容易に增殖し得られ，湾内淺所に生育して採取の容易なものにおごのりがある。おごのりの膠質はいわゆるゼリー强度が低くこれのみでは寒天製造原料とはならず，從来は配合剤として增量の目的で小量使用されて来た。然し戰後米国がゼリー强度の高い良質寒天を要求しているので最近はおごのりの使用は中止しているようである。

このおごのりの膠質に就ては柳川[1]の研究がある，同氏はおごのりより抽出した膠質物をアルカリ処理した結果結合している硫酸根が減少しゼリー强度が增加したことを報告している。又 Piptish Chakraborty[2] は才 2 次世界大戰中日本寒天の輸入不足から南印度東海岸產のおごのりより寒天を製

(昭和 25 年 7 月 7 日受理)

造し，そのものは培養基，食用等に適した旨を述べている。

著者等はまずおごのりに含まれる膠質物に関する従来の研究を検討しおごのりを Ca^{++} を含むアルカリ溶液で処理することによりゼリー強度の高い寒天質を得られるべきを予想して研究を進め，おごのりをゼリー強度の高い寒天膠質物約 60% を含有する原藻となすことに成功した。次にこれより純寒天の機械的製造法を研究しその目的を略々達成することが出来た。この製品の純度及びゼリー強度は高く，品質は均一化し米国薬局法規格にはるかに勝るものであることも明らかとなつた。

この報告ではまずおごのり膠質のいわゆる寒天化に就いて行つた研究の一部を述べる。

II. おごのりに含まれる膠質物の検討

紅藻類に含まれる膠質物に関してはその構造，分子式，物理化学的性質等に関し多くの研究があるがまだ充分に明かにされていない。

この膠質物は「てんぐさ」のようにゲル化するものと「ふのり」「つのまた」のようにゲル化しないものとに別けることが出来る。ゲル化の強いもの即ち寒天質はその主成分は Gelose で加水分解によつて主として Galactose を生成するがその他 Pentose, Methylpentose 或は Fructose も存在する。即ち Galactan を主体として Pentosan, Methylpentosan, その他 Hexosan からなる複雑な多糖類で，更に分子中には Fucosin のように硫酸エステルを形成している部分がある。

寒天質の糖成分に就ては Percival[3] は寒天のアセチル化，メチル化を経て 2·4·6 trimethyl α-d-galactose を単離し更に同氏[4] は 3·6-anhydro-l-galactose を得た。このものは荒木[5] も同様に認めている。更に Pirie[6] は l-galactose の存在を明かにし荒木[7] 及び柳川[8] は Gluco-uronic acid の存在を認めている。これ等の研究から寒天質の糖成分は d-galactose を主としてその他 l-galactose, 3-6-anhydro-l-galactose 及び Gluco-uronic acid を以て構成され β-galactopyranose unit をなすものと考えられるが，これ等糖の相互関係，硫酸エステルの結合位置等は未だ明かにされてない。然しその硫酸エステルは通常 Ca, Mg 塩をなすことが分つているので一般に次のように示すことが出来る。

$$R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\ O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>Me \qquad (Me: Ca\ 又は\ Mg)$$

「つのまた」属の膠質物に関しては P. Hass[9] はこれを塩酸で加水分解すると常に硫酸の存在を示すが加水分解前は硫酸の反応が全く無いことを報告している。同様なことを C. Neuberg[10] は「てんぐさ」の膠質物にも認め，更に膠質物中の硫酸と膠質の灰分中に含まれる Ca 及び硫酸等の割合より高橋，白浜[11]，柳川[12]，等は一般に紅藻類の膠質物には次の種類のあることを結論している。

$$R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\ O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>Me\ (Me: Ca\ 或は\ Mg\ 等)\ (I) \qquad R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\ O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>R'\ (R, R': 配糖体)\ (II)$$

(I) は温度に対してゾル－ゲルの変化が可逆的なもの即ち寒天質であり (II) はその変化が不可逆的のものである。(I) は石花菜類に多く含まれ，「ふのり」「つのまた」等は (II) を多く含有する。柳川は多数の紅藻類の膠質物の硫酸根を研究し，寒天のゼリー強度はその結合硫酸の多少に関係する事を示し，てんぐさ類は 1～3%，おごのり，えごのり等は 4～10%，ふのり，つのまた等は 10～20% の硫酸根を有し，その増加によりゼリー強度の減少することを報告し，同氏は又おごのり膠質物をアルカリと共に煮沸して減圧 50°C で濃縮しアルコールにて沈澱し得た物質について硫酸根の減少，ゼリー強度の増加を報告している。この機構は前述の諸研究より考察すれば恐らくアルカリにより $R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\ O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>R'$ が分解除去され $R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\ O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>Ca$ が相対的に増加したものと考えられる。Fairbrother 及び Mastin[13] は寒天質は酸性硫酸エステルの石灰塩 $(R\cdot O\cdot SO_2\cdot O)_2Ca$ より構成され寒天のゾルでは Ca はイオン化しているが SO_3'' は存在せず，加熱に依つて SO_4'' が形成されて来

るので恐らく寒天の加水分解から $(R\cdot O\cdot SO_2\cdot O)_2Ca+2H_2O\rightleftarrows 2ROH+CaSO_4+H_2SO_4$ (1) の反応が生じ，又酸の影響により $(R\cdot O\cdot SO_2\cdot O)_2Ca+2HCl\rightleftarrows 2R\cdot O\cdot SO_2\cdot OH+CaCl_2$ (2) の如き可逆平衡が起ることから寒天中の Ca を他の金属で置換し得ると考えて寒天ゲルを稀酸加里と共に加熱，濾過，冷却してゲルを細断し透析により可溶性塩類を除去し得たものは，Ca, Mg を含まず灰分は殆んど全部が K_2SO_4 であつた。その量は大体元の寒天から得た量に等しかつたことを報告した。

既に述べたように (I) と (II) とはその化学式が極めて類似しており (I) の Ca は他の金属と置換し得る性質を持つているので (II) の R 或は R′ を Ca で置換し安定な (I) の膠質を得られるものと考えた。例えば次のようである。

$$R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\ O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>R'+CaCl_2+H_2O\rightleftarrows R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\ O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>Ca+R'OH+2HCl.$$

(I) は弱アルカリで安定であるのでアルカリ溶媒中で行えば充分，上の反応は右方に進行する筈である。この置換反応を研究した結果予想通り，おごのりの原藻内で人工的に $R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\ O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>Ca$ を生成せしめ得た。更にこのものを原料として純粋寒天を工業的に製造し得た。

III. 實驗の部

研究材料は東京湾船橋産おごのりを使用した。雑草，介殻等を除去し水洗後天日乾燥し更に 50°C, 3 時間乾燥して風乾体とした。

(1) おごのりをアルカリ処理の場合

風乾おごのりを 1% NaOH にて 3 時間，85°C にて処理したる後水洗して充分アルカリを除き，日乾，50°C, 3 時間乾燥してアルカリ処理おごのりとした。

(2) おごのりを Ca^{++} 含有アルカリ処理の場合

風乾おごのりを 0.05% $CaCl_2$, 1% NaOH 溶液と共に 90°C, 3 時間処理し前と同様，水洗乾燥して Ca^{++} 含有アルカリ処理おごのりとした。

これ等の收率及びゼリー強度は第 1 表に示す如くである。

Table 1. Yield of *Gracilaria confervoides* treated with alkaline solution and that containing Ca^{++} respectively, and jelly strength of its agar substance.

	Yield	Jelly strength		
		1% soln.	1.5% soln.	Corresponding to Nikkanten-shiki Method
Gr. confervoides	—	none	none	none
Gr. conf. treated with alkaline soln.	55.3%	gr/cm² 40.9	gr/cm² 60.0	gr/cm² 475
Gr. conf. treated with alkaline soln. containing Ca^{++}	58.8	43.0	62.6	500
Agar-agar from market	—	40.0	58.0	460

第 1 表より明かなようにおごのり原藻の膠質物はゼリー強度低く測定することが出来ないことが分る。次にアルカリ処理及び Ca^{++} 含有アルカリ処理についてみるにいずれも市販寒天に優つたゼリー強度を得だ。又それぞれの收率は 53.3% 及び 58.8% であつた。

次におごのり原藻，アルカリ処理おごのり及び Ca^{++} 含有アルカリ処理おごのりの化学成分を示すと第 2 表の如くである。

全硫酸根と灰分中硫酸根との比はおごのり原藻は 2.34 であるがアルカリ処理おごのりは 1.06 を示

Table 2. Chemical constitution of *Gr. confervoides* treated with alkaline soln. and that containing Ca^{++}

	Total SO_3	SO_3 in extract	Ash	SO_3 in ash	CaO	MgO	Galactose	Total SO_3/ SO_3 in ash
	%	%	%	%	%	%	%	
Gr. confervoides	3.98	—	3.85	1.69	1.17	0.70	46.00	2.34
Gr. confervoides treated with alkaline soln.	1.13	2.86	2.64	1.06	0.81	0.43	28.60	1.06
Gr. conf. treated with alkaline soln. containing Ca^{++}.	0.94	3.04	2.45	0.75	0.75	0.50	33.90	1.26

し $R<^{O\cdot SO_2\cdot O}_{O\cdot SO_2\cdot O}>R'$ の殆んどが抽出せられた事を示した。Ca^{++} 含有アルカリ処理おごのりは 1.26 を示し Ca 置換の起つたことを示している。

上述の Ca^{++} 含有アルカリ処理による $R<^{O\cdot SO_2\cdot O}_{O\cdot SO_2\cdot O}>R'$ の R 又は R′ の Ca との置換反応に関しては第 2 報に詳細報告する。

IV. 要　約

本報告で述べた所を要約すれば次の如くである。

1) 紅藻類の膠質物の糖成分及び硫酸エステル結合を従来の研究から考察しその成分が可逆性膠質 $R<^{O\cdot SO_2\cdot O}_{O\cdot SO_2\cdot O}>Me$ 及び不可逆性膠質 $R<^{O\cdot SO_2\cdot O}_{O\cdot SO_2\cdot O}>R'$ であることが推察された。

2) 不可逆性膠質及び可逆性膠質の構造上の類似性より適当な溶媒中では次の置換反応が起ることを推論した。

$$R<^{O\cdot SO_2\cdot O}_{O\cdot SO_2\cdot O}>R'+CaCl_2+H_2O\rightleftarrows R<^{O\cdot SO_2\cdot O}_{O\cdot SO_2\cdot O}>Ca+R'OH+2HCl$$

3) 弱アルカリ溶液を溶媒とし適当な温度で上述の反応をおごのり原藻体内に惹起せしめ得た。しかしてその收率は原藻に対し約 60% である。

4) 以上によつて得たおごのり膠質物のゼリー強度は市販寒天に優るものであり純粋寒天製造の工業的原料として充分に使用出来る。

5) おごのりを適当な温度で単に弱アルカリのみで処理する場合もゼリー強度は (4) と略々同様の原藻が得られるが收率は約 50% である。

この研究の遂行には後宮本店社長後宮末男氏の資金的援助を受けた。又研究費の一部は文部省試驗研究費の一部を使用した。合せて深甚の謝意を表する。

附記　石灰を含むアルカリ溶液中で適当な温度でおごのりを処理し原藻体内に上記の置換反応を惹起せしむる点は日本特許第 175290 号として登録されている。

文献 1. 柳川鉄之助: 大工試 **11** (1930) [4], **17**, (1936) [6] 1　2. Diptish Chakraborty: J. and Proc. Inst. Chem. (India) **17**, (1945) 188—92　3. E. G. V. Percival, J. Munro, J. C. Somerville: Nature, **137** (1936), 997, **139** (1937) 512　E. G. V. Percival, J. Munro, J. C. Somerville: J. Chem. Soc. (1937) 1615　4. E. G. V. Percival and Forbes: Nature, **142** (1938) 1076.　5. 荒木長次: 日化, **61** (1940). 508—705—775.　6. N. W. Pirie: Biochem. J. **30** (1936) 369　7. 荒木長次: 東京工芸論文集 **131** (1932)　8. 柳川鉄之助: 大工試 **17** (1936) [5] 14　9. P. Hass: Biochem. J. **15** (1921) 469　10. C. Neuberg and Ohle: Biochem. Z. **125** (1921) 311　11. 高橋栄治, 白浜潔: 農化 **8** (1932) 1637　12. 柳川鉄之助: 大工 **14** (1933) [5] 1　13. Fairbrother and Mastin: J. Chem. Soc. **65** (1923) 1412

おごのり (*Gracilaria confervoides*) より寒天の製造に關する研究 (第 2 報)

Studies on the Preparation of Agar-agar from *Gracilaria confervoides* (Part 2)

小島良夫　舟木好右衞門
Yoshio KOJIMA and Koemon FUNAKI
(東京工業大学　資源化学研究所)
(Chemical Research Laboratory of Natural Resources, Tokyo Institute of Techenology)

As already reported in previous paper, the writers found that the following reaction is taken place in the body of *Gr. confervoides* when it is treated with dilute alkaline solution containing Ca^{++} at suitable temperature.

$$R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>R'+CaCl_2+2\ NaOH\rightarrow R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>Ca+R'OH+2\ NaCl+H_2O$$

In this connection, some detailed experiments were carried out. When *Gr. confervoides* is treated with dilute alkaline solution at the temperatures of from 50 °C to 90 °C for 3 hours, colloidal matter ($R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>R'$) contained in it is decomposed by NaOH and it goes into extracts as follows:

$$R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>R'+2\ NaOH\rightarrow R\ OH+R'\ OH+Na_2SO_4$$

Therefore, $R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>Me$ remains in the body of *Gr. confervoides*.

Next, it was treated with dilute alkaline solution containing Ca^{++} at the temperatures of from 70 °C to 95°C for 3 hours. From the various results obtained it is concluded that one of the saccharide radicales of $R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>R'$ contained is substituted with Ca and changed to reversible colloide $R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>Ca$ in its body.

I. 緒　　論

著者等は才 1 報に於て紅藻類の成分の一つである不可逆性膠質物 $R<\begin{matrix}O\cdot SO_2O\\O\cdot SO_2O\end{matrix}>R'$ の R 又は R' の一つを Ca で置換させて可逆性膠質物 $R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>Ca$ を形成せしめる寒天質の製造法に就て報告した。

本報告はおごのりを弱アルカリ溶液にて 50°～90°C で処理した場合並に Ca^{++} を含む弱アルカリ溶液にて 70～95°C で処理した両者の結果を比較検討して Ca 置換を立証し且つ各処理の最適条件を求めた。その結果アルカリ処理の場合は 例えば 85°C において

$$R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>R'+NaOH\rightarrow R'OH+ROH+Na_2SO_4$$

なる反応に依つて $R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>R'$ は分解せられて溶出し藻体内に $R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>Me$ が残存する事が明かとなつた。

次におごのりを Ca^{++} を含有する弱アルカリ溶液で処理した場合例えば90°Cに於て $R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>R'+CaCl_2+2NaOH\rightleftarrows R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>Ca+R'OH+2NaCl+H_2O$ なる反応によつて $R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>$

(昭和 25 年 7 月 7 日受理)

Ca が形成せられて原藻体内に可逆性膠質物の増加することを知つた。本報告に於ては以上の点に関し詳細に述べる。

II. おごのりをアルカリ溶液で處理した場合

風乾おごのり 60 gr を 1% NaOH, 1.8 L, 溶液に入れ処理温度をそれぞれ 50, 60, 70, 80, 85, 90 °C にして 3 時間宛徐々に攪拌しつゝ処理した。次に之を採り出し水洗によつて充分アルカリを除去し 50°C にて 18 時間乾燥し，粉末度 40 メッシュとした。その收率，全 SO_3，灰分，灰分中の SO_3，CaO，MgO 及び Galactose を定量し更にこのものに含まれる膠質物のゼリー強度を測定した。なお全 SO_3，灰分中 SO_3，CaO，MgO 及び Galactose の分析並にゼリー強度測定はそれぞれ次の方法によつた。

(1) 全 SO_3: 試料 3~5 gr. を 3% HCl に加えて逆流冷却器を附して 5 時間加熱し濾過後濾液に $BaCl_2$ を加えて $BaSO_4$ を沈澱し，これを焙燒して SO_3 を算出した。

(2) 灰分中 SO_3: 試料 3~5 gr に硝酸を滴下しつゝ灰化し HCl (1:1) を加えて不溶性物を除去し，更に 3 価の金属を除去したる液を酸性としたる後 BaCl を加えて $BaSO_4$ とし焙燒して SO_3 を算出した。

(3) CaO: 試料 3~5 gr を灰化し，SiO_2 及び 3 価の金属を除去したる後蓚酸アンモンを加えて蓚酸カルシウムの沈澱を作り焙燒して CaO とした。

(4) MgO: CaO 定量後の濾液に酸性燐酸ソーダーと NH_4OH を加えて燐酸アンモニウム・マグネシウムとし，焙燒して $Mg_2P_2O_7$ とし MgO を算出した。

(5) Galactose: 試料 1~2 gr に 3.5% H_2SO_4 200 cc を加え逆流冷却器を附して湯煎にて煮沸し加熱時間による最高還元糖の生成量を求め，Bertrand 氏法に依り Galactose を求めた。

(6) ゼリー強度: 試料の 1~1.5% 溶液を逆流冷却器を附して 30 分間加熱し濾過後 24 時間放置し，ゼリーを 1.0 cm^3 に切断し 20°C に於て荷重器を載せて加重し 20 秒にてゼリーが崩壊したる時の瓦数を以て著わす。

才 1 表に收率及び膠質物のゼリー強度を示す。

Table 1. Yield of *Gr. confervoides* treated with dilute alkaline soln. at various temperatures and its jelly strength

Temp.	Yield	Jelly strength		
		1.0% soln.	1.5% soln.	Corresponding Nikanten-shiki
50 °C	75.0%	none	none	none
60	72.6	none	13.7 gr/cm^2	115gr/cm^2
70	69.0	none	32.3	270
80	66.0	34.1 gr/cm^2	56.7	470
85	53.3	40.9	60	500
90	49.5	45.6	60	500

才 1 表の結果より 85°C アルカリ処理おごのりは市販寒天に優るゼリー強度を示しその收率は 53.3% であることが分る。

次に分析値をおごのり原藻に対する % で示すと 才 2 表の如くである。才 2 表の結果より処理温度 50~70°C 迄は灰分 Galactose の変化は著しく見られなかつたが 80°C に於て顯著な減少を示した。

Table 2. Analytical results of Greonfervoides treated with dilute alkaline soln.

Temp.	Total SO_3	SO_3 in extracts	Ash	CaO	MgO	SO_3 in ash	Galactose	Total SO_3 / SO_3 in ash
	%	%	%	%	%	%	%	
Gr. conf.	3.9	—	3.85	1.17	0.70	1.69%	46.00	2.34
50°C	2.86	1.12	3.90	1.16	0.70	1.66	37.40	1.72
60	2.70	1.20	3.85	1.15	0.70	1.52	36.80	1.78
70	2.15	1.82	3.85	0.91	0.70	1.56	35.90	1.34
80	1.57	2.41	2.97	0.83	0.56	1.12	35.10	1.42
85	1.13	2.86	2.64	0.81	0.43	1.06	28.60	1.06
90	0.65	3.34	1.66	0.75	0.28	—	14.40	—

即ち全 SO_3 と灰分中 SO_3 の比は 50～80°C 迄は 1.78～1.38 であつたが 85°C に於て 1.06 を示し，その割合が相等しくなつた。

灰分中の無機成分を表わすと才 3 表に示す如くである。才 3 表によつて明かなるように処理温度の

Table 3. Inorganic matters contained in ash from alkali treated Gr. confervoides

Temp.	Ash	Ash		
		CaO	MgO	SO_3
Gr. conf.	3.85%	30.48%	17.31%	43.88%
50 °C	5.21	32.39	16.16	42.55
60	5.40	31.09	17.97	38.34
70	5.72	22.97	17.82	40.61
80	4.39	28.54	19.35	38.65
85	4.96	30.39	16.88	40.46
90	3.38	45.00	17.34	—

増加にかかわらず CaO, MgO, SO_3 は著しい変化を認められなかつた。

III. おごのりを Ca^{++} を含有するアルカリ溶液にて處理した場合

風乾おごのり 60 gr を 1% NaOH, 0.05% $CaCl_2$ 1.8 L 溶液に入れて処理温度をそれぞれ 70, 80, 90, 95°C にして 3 時間徐々に攪拌しつゝ処理した。之を採り出し充分水洗後 50°C にて 18 時間乾燥，粉末 40 メッシユとした。これ等の收率及び膠質物のゼリー強度は才 4 表に示す如くである。Ca^{++} を含有するアルカリ溶液にて 90°C で処理したおごのりのゼリー強度は市販寒天に優りその收率は 58.8% であつた。

次に分析結果をおごのり原藻に対する % で表わすと才 5 表に示す如くである。即ち処理温度 90°C に於ても灰分，Galactose の急激な減少は見られず，全 SO_3 と灰分中 SO_3 の比は 1.26 を示している。

灰分中の無機成分を表わすと才 6 表に示す如くである。CaO は 70～80°C に於ては増加し 90°C に於て原藻と同等である，なお MgO の変化は見られなかつた。

Table 4. Yield of Gr. confervoides treated with alkaline soln. containing Ca^{++} and its jelly strength

Temp.	Yield	Jelly strength		
		1.0% soln.	1.5% soln.	Corresponding Nikanten-shikie
70 °C	71.80%	15.6 gr/cm²	27.1 gr/cm²	219 gr/cm²
80	63.00	30.0	43.3	350
90	58.80	43.0	62.6	500
95	56.75	48.0	63.0	510

Table 5. Analytical results of Gr. confervoides treated with dilute alkaline soln. containing Ca^{++}

Temp.	Total SO_3	SO_3 in extracts	Ash	CaO	MgO	SO_3 in ash	Galactose	Total SO_3 / SO_3 in ash
	%	%	%	%	%	%	%	
Gr. conf.	3.98	—	3.85	1.17	0.70	1.69	46.00	2.34
70 °C	2.09	1.86%	3.57	1.80	0.73	1.48	39.60	1.43
80	1.60	2.39	2.85	1.20	0.58	1.19	38.30	1.35
90	0.95	3.04	2.45	0.74	0.50	0.75	33.90	1.26
95	0.80	3.20	2.18	0.59	0.48	0.56	34.50	1.43

Table 6. Inerganic matters contained in ash from Gr. confervoides treated with dilute alkaline soln. containing Ca^{++}

Temp.	Ash	Ash		
		CaO	MgO	SO_3
Gr. conf.	3.85%	30.48%	17.31%	43.88%
70°C	4.95	50.57	20.46	41.45
80	4.52	42.06	20.21	41.81
90	4.15	30.47	20.61	30.76
95	3.88	26.98	22.08	25.36

IV. 實驗結果に對する考察 ($R<\frac{O\cdot SO_3\cdot O}{O\cdot SO_2\cdot O}>R'$ の R 又は R′ の Ca 置換に就て)

1) 收　　率

オ 1 及び 4 表に示した如く 80°C 迄はアルカリ処理も Ca^{++} を含有するアルカリ溶液処理と略々同じ收率を示すが 80°C に於ては Ca^{++} を含有するアルカリ溶液処理の場合はアルカリ処理の場合に比して高收率を得た，これは前者に分解反応が起り後者は Ca が一部置換し $R<\frac{O\cdot SO_2\cdot O}{O\cdot SO_2\cdot O}>Ca$ を生成するものと考えられる。

2) 灰分中の Ca と結合すべき SO_3 の割合

Table 7. Relation between Ca, Mg, and SO_4 in ash

	Temp.	rSO_4	rCa	rMg	$rCa : rSO_4$	$r\ (Ca+Mg) : SO_4$
Treated with dilute alkaline soln.	Gr. conf.	1.26	1.25	1.00	1.00	1.79
	50°C	1.65	1.81	1.26	1.08	1.81
	60	1.56	1.84	1.46	1.15	2.11
	70	1.74	1.41	1.52	0.81	1.68
	80	1.27	1.34	1.27	1.04	2.04
	85	1.50	1.60	1.20	1.07	1.88
	90	—	1.60	0.89	—	—
Treated with dilute alkaline soln. contg. Ca^{++}	70	1.54	2.68	1.52	1.74	2.75
	80	1.42	2.03	1.37	1.43	2.40
	90	0.96	1.35	1.28	1.41	2.74
	95	1.25	1.87	2.14	1.52	3.27

灰分中の Ca, Mg, SO_3 を瓦当量単位で表わし根に r を附して反応価で例示すれば才 7 表の如くである。$rCa : rSO_4$ はアルカリ溶液処理の場合，処理溫度に関係なく 0.8～1.08 を示し原藻の 0.995 と略一致している。Ca^{++} を含有するアルカリ溶液処理の場合 80～95°C に於て 1.4～1.52 を示し，明かに Ca の増加を示している。$rCa+rMg : rSO_4$ はアルカリ溶液の場合は 1.9～2.1 を示し原藻の 1.8 に略一致している，Ca^{++} を含有するアルカリ溶液処理の場合 2.4～2.7 で金属イオンの増加が示されている，これも明かに Ca の置換を示している。

3) Galactose の変化に就て

R 及び R′ の主成分たる Galactose の変化を示すと才 1 図の如くである。アルカリ溶液処理の場合 85, 90°C に於て 28.6% 及び 14.4% を示し原藻の Galactose の 1/2～1/3 に相当したことを示している。これは $R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>R'$ が殆んど分解されて流出したことに相当する。しかるに Ca^{++} を含有するアルカ

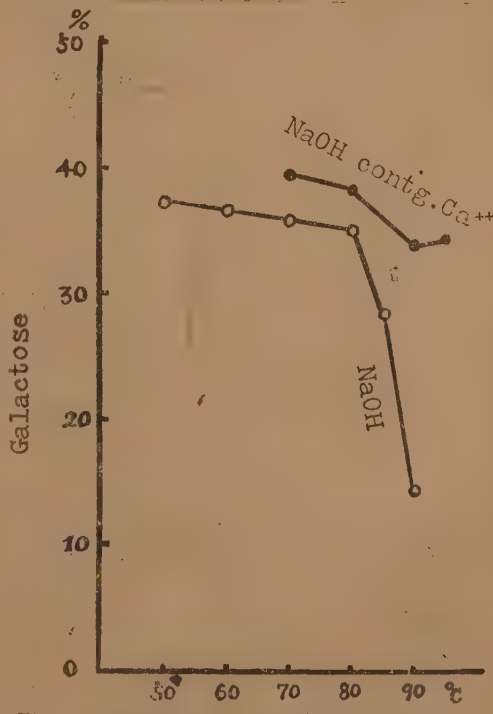


Fig. 1 Variation of galactose contained in Gr. confervoides treated with alcaline soln. and that contg. Ca^{++} respectively

リ溶液処理の場合 90～95°C に於て 34～35% を示し原藻の Galactose の 2/3 に相当している。即ち R 又は R′ の各れかが Ca と結合して残存したものと考えられる。

以上の結果より Ca^{++} を含むアルカリ溶液で 90°C 前後でおごのりを処理するときは明かに次の反応が起つていることを結論することが出来る。

$$R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>R'+CaCl_2+2\ NaOH\rightarrow R<\begin{matrix}O\cdot SO_2O\\O\cdot SO_2O\end{matrix}>Ca+2\ NaCl+H_2O$$

なお単にアルカリ溶液のみで処理する時は既に述べたように次の分解反応のみが主として進行することが明かである。

$$R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>R'+2\ NaOH\rightarrow ROH+R'OH+Na_2SO_4$$

V. 要　約

この報告で述べたことを要約すれば次の如くである。

1) おごのりをアルカリ溶液で処理した場合85°C附近においてその成分の一つである $R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>R'$ が分解されて流出し $R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>Me$ が藻体内に残存する。

2) おごのりを Ca^{++} を含有するアルカリ溶液で処理する場合，処理温度 85～90°C において $R<\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot O\\O\cdot SO_2\cdot O\end{matrix}>R'$ の R 又は R′ の一つが Ca で置換され藻体内に蓄積される。

この研究の遂行には後宮本店社長後宮末男氏の資金的援助を受けた。又研究費の一部は文部省科学試験研究費の一部を使用した。合せて深甚の謝意を表する。

おごのり (Gracilaria confervoides) より寒天の製造に關する研究 (第3報)

Studies on the Preparation of Agar-agar from *Gracilaria confervoides* (part 3)

小島良夫・舟木好右衞門

Yoshio KOJIMA Koemon FUNAKI

(東京工業大学 資源化学研究所)

(Chemical Research Laboratory of Natural Resources, Tokyo Institute of Technology)

As mentioned in previous reports, the authors have succeeded to obtain agar-like material from *Gr. confervoides* by causing it to treat with dilute alkaline solution containing Ca^{++} at suitable temperature.

In this report, from the industrial stand point, agar-like products obtained by above mentioned process are bleached with many kinds of bleaching agent, $CaOCl_2$, NaOCl, H_2O_2, $KMnO_4$, Na_2SO_3 etc. and the optimum conditions for bleaching, jelly strength etc. were obtained.

I. 緒　論

おごのりの如く浅所に生育する紅藻類の色調は Chlorophyl 系の色素が多く Carotinoide 系色素少く，又 Phycochromoproteide (色素蛋白) は Phycocyan が Phycoerythrin より多いと考えられる。

著者等は才 1，2 報に報告したおごのりより寒天質の製造法において，これを Ca^{++} を含有するアルカリ溶液で 85～95°C にて処理するときは，その含有する色素蛋白はアルカリ及び熱により蛋白基と色素基に分解し，色素は可溶性となり溶液に抽出された。又，Phycoerythrin は熱により無色となる，従つて処理後のおごのりは黄褐色を呈しているが，これは色素の Carotinoide 系と Chlorophyl 系の色素が残存しているものと考えられる。本研究は此の黄褐色を脱色する爲に $CaOCl_2$, NaOCl, H_2O_2, $KMnO_4$ 等の酸化漂白剤及び Na_2SO_3 の還元漂白剤を用いて漂白し，その狀態及び製品のゼリー強度から検討し最適の漂白条件を求めたものである。

II. ゼリー強度測定について

才 1，2，報で用いたゼリー強度測定裝置によると立方体ゼリーの上方から荷重して行くので，おごのりの如く非常に彈力あるゼリーは容易に崩壞せず圧迫され，その限界点が不明で測定が困難であつた。この欠点を考慮して本研究では Lipowitz 氏の裝置に基き才 1 図に示すような裝置を用いた。

その測定法は試料 1 gr を 100 cc 蒸溜水と共に逆流冷却器を附して 30 分間煮沸したる後徑 75 mm のビーカー (A) に注入し，室溫で 15 時間放置して凝固させた。測定に当りて 20°C で 3 時間保存し，底面積 (1.13 cm^2) (B) を有する荷重器 (80.3 gr) (C) 内に分銅を加えづゝ荷重し，20 秒にてゼリーを破つて降下する時の瓦数を求め 1.13 で除してゼリー強度 gr/cm^2 とした。本裝置によるゼリー強度と

(昭和 25 年 7 月 7 日受理)

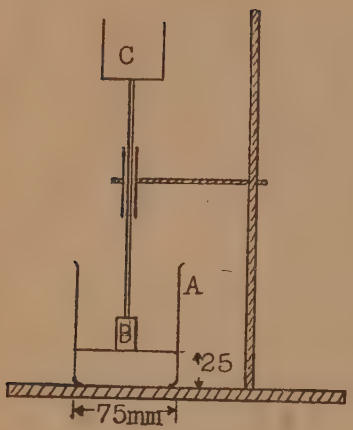


Fig. 1. Measuring apparatus of jelly strength

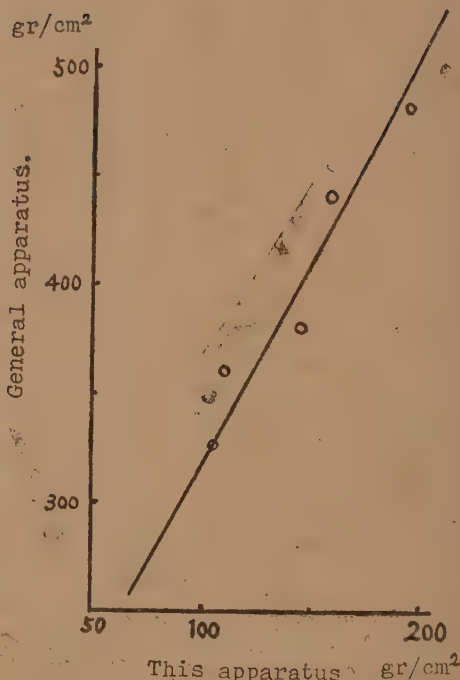


Fig. 2 Relation between jelly strength of proposed apparatus and "Nikkanten-shiki" apparatus

いわゆる日寒天式によるゼリー強度との関係図を示すと第2図の如くである。

III. 漂白實驗に供した試料の調整

東京湾船橋產おごのりを用い，水洗によつて塩分，夾雜物を除去し 50°C にて 18 時間乾燥して風乾物とした。風乾おごのり 80 gr を NaOH 1 %，$CaCl_2$ 0.05 %含む溶液 2.4 L に入れて 85～90°C, 3 時間攪拌しつゝ処理した後 1 時間水洗し 18 時間水切りして漂白実驗に供した。

IV. 漂白粉* $CaOCl_2$ による漂白

1) 漂白粉の漂白機構は次の如き反応に依り発生機の酸素を生じ色素を酸化せしめ漂白せしめるのである。

$$2\,CaOCl_2+H_2O+CO_2=2HClO+CaCO_3+CaCl_2$$
$$HClO=HCl+O\uparrow$$
$$CaCO_3+2HCl=CaCl_2+H_2CO_3$$
$$CaOCl_2+HCl=HClO+CaCl_2$$

先ず水切りおごのりをよく混和して実驗区分により等量にし約 3 倍量の各濃度の漂白粉溶液に入れ常温で 15 分間漂白を行つた。1 時間水洗し，50°C にて 18 時間乾燥し約 40 メッシュの粉末とした。その收率，ゼリー強度，及び漂白狀態を示すと第1表の如くである。即ち 0.05 %漂白粉溶液の場合最高のゼリー強度を示しその漂白狀態も稍々良好であつた。

2) 脫塩素及び再漂白

* 漂白粉は市販の有効塩素量 50.25 % を有するものを用いた。

Table 1. Bleaching of Gr. confervoides with $CaOCl_2$

Concn. of $CaOCl_2$	Yield	Jelly		Bleaching condition	
		Strength	pH	Jelly	Powder
%	%	gr/cm²			
0.02	55.8	167.5	6.3	Yellow	Yellow
0.05	55.5	169.4	6.3	Yellowish-white	Yellowish-white
0.1	60.8	161.8	6.3	Milk-white	White
0.2	58.8	150.6	6.3	〃	〃
0.5	56.2	119.6	6.3	〃	〃

漂白粉漂白後水洗のみでは塩素臭が除去出来ないので更に約 3 倍量の稀塩酸液に 15 分間浸漬し次の如き反応により脱塩素再漂白を行つた。

$$CaOCl_2+2HCl=2CaCl_2+H_2O+Cl_2.$$

$$H_2O+Cl_2=2HCl+O\uparrow.$$

水洗，乾燥粉末化は前述の如く行つた。その收率，漂白狀態，ゼリー强度は才 2 表及び才 3 図に示す如くである。

Table 2. Bleaching of Gr. confervoides with $CaOCl_2$ and HCl

Concn. of $CaOCl_2$	Cancn. of HCl	Yield	Jelly		Bleaching condition		Rate of increase of jelly strength
			Strength	pH	Jelly	Powder	
%	%	%	gr/cm²				%
0.05	0	50.5	163.6	6.2	Yellowish-white	Yellowish-white	0
〃	0.063	51.0	163.2	6.0	Milk-white	White	− 0.24
〃	0.13	52.2	147.0	6.0	〃	〃	−10.1
〃	0.25	53.0	162.3	5.8	〃	〃	− 0.2
〃	0.5	52.5	163.9	5.9	〃	〃	+ 0.2
〃	1.0	46.0	155.8	5.8	〃	〃	− 4.8
〃	2.0	49.7	146.2	5.6	〃	〃	−10.6

才 1 表に示した漂白粉の最適濃度 0.05 % 溶液にて漂白し 0.5 % HCl にて脫塩素，再漂白したものは，漂白狀態，ゼリー强度，ともに良好であつた。

V. 次亞鹽素酸ソーダによる漂白**

1) NaOCl 漂白機構は次の反応により発生する酸素の酸化漂白によるものと考える。

$$3NaOCl+H_2O+2CO_2=NaCl+2HClO+2NaCO_3.$$

$$HClO=HCl+O\uparrow.$$

$$Na_2CO_3+2HCl=2NaCl+CO_2+H_2O.$$

$$NaOCl+HCl=HClO+NaCl.$$

実驗区分により等量の水切りおごのりを約 3 倍量の各濃度の NaOCl 溶液に入れ常温で 15 分間漂白した，水洗，乾燥粉末化は前述と同様にした　その結果は才 3 表に示す如くである。

** NaOCl は $CaOCl_2$ に計算量の Na_2CO_3 を加えて $CaCO_3$ を濾別して作成した。

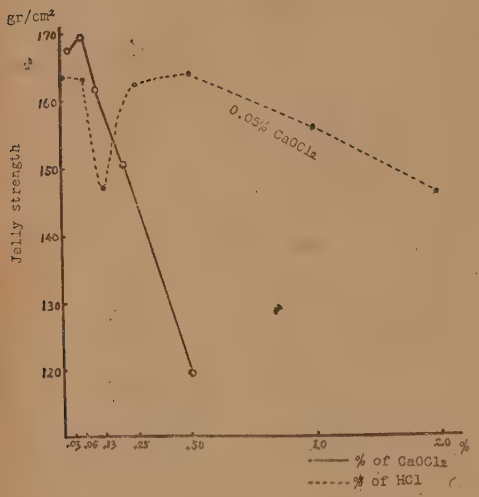


Fig. 3 Relation between jelly strength and bleaching concn. with $CaOCl_2$

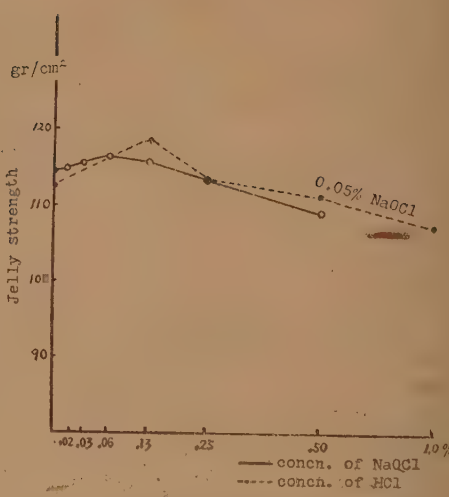


Fig. 4 Relation between jelly strength and bleaching concn. with NaOCl

Table. 3 Bleaching of Gr. confervoides with NaOCl

Concn. of NaOCl	Yield	Jelly		Bleaching condition		Rate of increase of jelly strength
		Strength	pH	Jelly	Powder	
%	%	gr/cm²				%
0	53.5	114.5	6.2	Yellowish-blue	Brown	0
0.016	56.4	114.8	6.2	Yellow	Yellow	+0.00
0.032	59.3	115.4	6.2	Yellowish-white	Yellowish-white	+0.01
0.063	57.7	116.2	6.3	〃	〃	+1.5
0.125	54.7	115.8	6.3	Milk-white	White	+0.01
0.25	48.8	113.4	6.3	〃	〃	−0.01
0.50	45.3	109.3	6.5	〃	〃	−0.05

有効塩素 0.0625% 含有する NaOCl による漂白が最高のゼリー強度を示し漂白状態も良好であつた。

2) 脱塩素及び再漂白

漂白液から取り出したおごのりを水洗し，約 3 倍量の稀塩酸に 15 分間浸漬し次の如き反応によつて脱塩素及び再漂白を行つた。

$$NaOCl + 2HCl = NaCl + H_2O + Cl_2$$

$$Cl_2 + H_2O = 2HCl + O\uparrow .$$

前述と同様に水洗，乾燥し約 40 メッシュの粉末としてゼリー強度を測定した。その結果は第 4 表及び第 4 図に示す如くである。

有効塩素 0.05% を含む NaOCl にて漂白し 0.125% HCl にて脱塩素及び再漂白した場合，最高

Table 4. Bleaching of Gr. confervoides with NaOCl and HCl

Concn. of NaOCl	Concn. of HCl	Yield	Jelly		Bleaching condition		Rate of increase of jelly strength
			Strength	pH	Jelly	Powder	
%	%	%	gr/cm²				%
0	0	54.8	117.5	6.4	Yellowish-blue	Blackish-brown	0
0.05	0	51.3	112.5	6.0	Yellow	Brown	+0
0.05	0.063	48.3	～	5.9	Yellowish-white	Yellow	～
〃	0.125	49.1	118.4	6.0	Milk-white	Yellowish-white	+5.2
〃	0.25	49.6	113.5	5.8	〃	White	+0.89
〃	0.50	49.1	111.5	5.8	〃	〃	−0.89
〃	1.0	49.1	97.5	5.8	〃	〃	−13.3

のゼリー強度を示し漂白状態も良好であつた。

VI. 過酸化水素*による漂白

過酸化水素は水溶液特に弱アルカリ性液において分解して発生機の酸素を生じ色素を酸化して漂白する。

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + O\uparrow .$$

実験区分により等量に分けた水切りおごのりを各濃度の過酸化水素水に入れ室温にて 30 分間の場合と 18 時間の場合の漂白を行つた。前述と同様に水洗乾燥粉末化してゼリー強度を測定した。

その結果は才 5 表及び才 5 図に示す如くである。

Table 5. Bleaching of Gr. confervoides with H_2O_2

	Concn. of H_2O_2	Yield	Jelly		Bleaching condition		Rate of increase of jelly strength
			Strength	pH	Jelly	Powder	
	%	%	gr/cm²				%
Bleaching time 30 min.	0	46.0	149.5	6.3	Yellowish-brown	Brown	0
	0.25	44.0	176.0	6.2	Yellowish-white	Yellowish-brown	+17.2
	0.5	44.0	179.0	6.1	Milk-white	〃	+20.0
	1.0	48.0	179.0	5.9	〃	Yellow	+20.0
	2.0	43.0	165.5	5.9	〃	Yellowish-white	+10.7
Bleaching time 18 hrs.	0	43.6	133.0	6.2	Yellowish-white	Yellowish-brown	0
	0.25	46.0	139.5	〃	Milk-white	Yellowish-white	+ 4.9
	0.5	49.7	152.0	〃	〃	White	+14.3
	1.0	51.6	146.0	〃	〃	〃	+ 9.3
	1.5	49.7	136.0	6.1	〃	〃	+ 2.3
	2.0	46.5	129.0	6.0	〃	〃	− 3.0

0.5～1.0％濃度の過酸化水素水にて漂白したる場合，高いゼリー強度を示した。18 時間漂白を行つ

* 市販の 30％濃度を有するものを用いた，硫酸にて微酸性を呈していた。

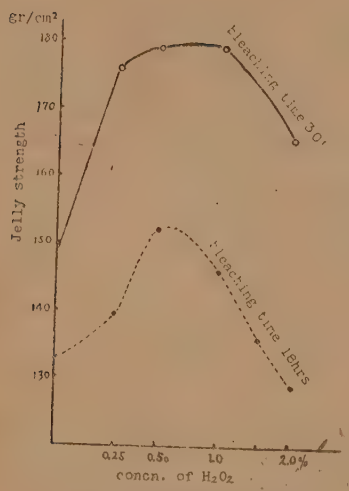


Fig. 5 Relation between jelly strength and bleaching concn. with H_2O_2

た方が 30 分間行つたものより漂白程度は良好であつたがゼリー強度の低下を示した。

VII. 過マンガン酸加里による漂白

1) 酸化及び還元漂白

過マンガン酸加里の漂白機構は中性液において次の反応により

$$2KMnO_4+H_2O=2KOH+2MnO_2+3O\uparrow$$

$$MnO_2+H_2SO_3=MnSO_4+H_2O$$

2 分子の $KMnO_4$ より 3 原子の酸素を発生し，色素を酸化すると同時に自らは褐色の含水 MnO_2 となつて繊維に附着する。これを $NaHSO_3$ と H_2SO_4 を加えた溶液中に暫時浸漬すると生じたる H_2SO_3 により MnO_2 は還元されて溶解し脱色が行われると考えられる。

実験区分により分別した水切りおごのりを約 3 倍量の $KMnO_4$ 溶液に 30 分間浸漬した。水洗後のおごのりは MnO_2 のため赤褐色を呈していた。次にこれを 1 % $NaHSO_3$ 200 cc と 3 % HCl 3 cc を加えたる溶液中に 30 分浸漬すると MnO_2 は還元されておごのりは白色に変じた。前と同様に水洗，乾燥，粉末化してゼリー強度を測定した。その結果は次 6 表に示す如くである。

Table 6. Bleaching Gr. confervoides with $KMnO_4$

Concn. of $KMnO_4$	Yield	Jelly		Bleaching condition		Rate of incerease of jelly strength
		Strength	pH	Jelly	Powder	
%	%	gr/cm²				%
0	62.0	120.0	6.2	Yellowish-brown	Yellowish-brown	0
0.013	59.0	125.0	6.0	Milk-white	Yellowish-white	+ 4.17
0.025	58.0	133.2	5.9	〃	White	+11.0
0.05	58.0	140.4	5.8	〃	〃	+17.0
0.1	57.5	144.6	5.7	〃	〃	+20.5
0.2	49.5	140.0	5.7	〃	〃	+16.7

$KMnO_4$ 0.05～1.0 %溶液の場合は最高のゼリー強度を示し，他の漂白剤よりも良好な漂白を示した。

2) 強酸性溶液における漂白：

$KMnO_4$ は充分なる酸性液においては次の反応式の如く 2 分子の $KMnO_4$ より 5 原子の酸素を発生する。

$$2KMnO_4+3H_2SO_4=K_2SO_4+2MnSO_4+3H_2O+5O\uparrow$$

即ち $KMnO_4$ の有する有効酸素全部を利用することが出来る。実験区分により分別した水切りおごのりを約 3 倍量（200 cc）の各濃度の H_2SO_4 に 5 分間浸漬したる後 200 cc の 0.05 % $KMnO_4$ を加えて 30 分間漂白を行つた，漂白液は赤褐色から桃紅色に変じ，おごのりは完全に脱色された。前と同

様に水洗，乾燥，粉末化してゼリー強度を測定した。その結果は才 7 表及び才 6 図に示す如くである。

Table 7. Bleaching of Gr. confervoides with $KMnO_4$ and H_2SO_4

Concn. of $KMnO_4$	Concn. of H_2SO_4	Yield	Jelly		Bleaching condition		Rate of increase of jelly strength
			Strength	pH	Jelly	Powder	
%	%	%	gr/cm²				%
0	0	56.5	115.0	6.1	Yellowish-brown	Brown	0
0.05	0.31	52.3	120.0	5.8	Milk-white	Yellowish-brown	+4.35
〃	0.63	50.3	115.4	5.6	〃	〃	+0.35
〃	1.25	50.3	113.4	5.6	〃	White	−1.39

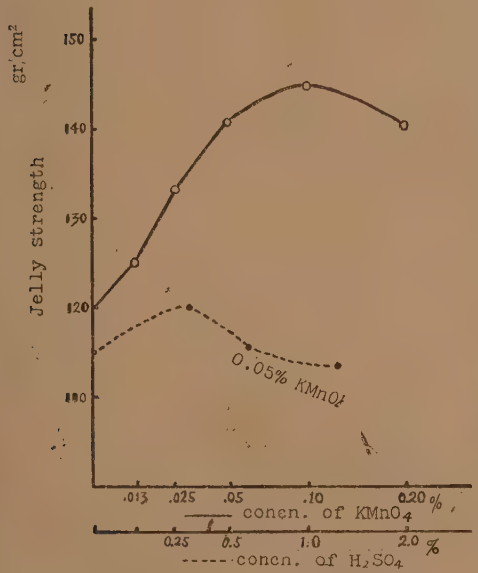


Fig. 6 Relation between jelly strength and bleaching concn. with $KMnO_4$

0.3 % H_2SO_4 にて酸性浴後，0.05 % $KMnO_4$ を加えて漂白したる場合に最高のゼリー強度を示し，漂白状態も良好であつた。なお高濃度の $KMnO_4$ を使用するときは寒天ゼリーが僅かに桃紅色を呈した。これは $MnSO_4$ の吸着の結果と考えられる。

VIII. 亜硫酸による還元漂白

Na_2SO を酸性液としたる場合，次の反応式により亜硫酸を発生し発生機の水素により色素を還元して漂白が行われる。

$$Na_2SO_3+H_2SO_4=H_2SO_3+Na_2SO_4$$
$$H_2SO_3+H_2O=H_2SO_4+2H\uparrow$$

実験区分により分別した水切りおごのりに約3倍量(200 cc)の Na_2SO_3 を加え次に 10 % H_2SO_4 3～5 cc 加えて H_2SO_3 を発生せしめ 15 分間漂白を行つた。前と同様に水洗，乾燥粉末化してゼリー強度を測定した。その結果は才 8 表及び才 7 図に示す如くである。

0.5～1.0 % N_2SO_3 で漂白した場合高いゼリー強度を示したが，漂白状態は酸化漂白の場合より劣つていた。

IX. 総　　括

本報告で述べた所を総括すれば次の如くである。

1) おごのりを Ca^{++} を含有するアルカリ溶液にて 85～95°C，3 時間処理して寒天質を形成し，水洗したる後，各種の漂白剤を用いて脱色を行い製品及びゼリーの漂白状態並にゼリー強度と漂白濃度との関係を検討した。

2) 酸化漂白剤として漂白粉，次亜塩素酸ソーダ，過酸化水素及び過マンガン酸加里を用い，還元漂白剤として亜硫酸ソーダを用いた。その漂白効果に就いての最適条件を示せば才 9 表の如くである。

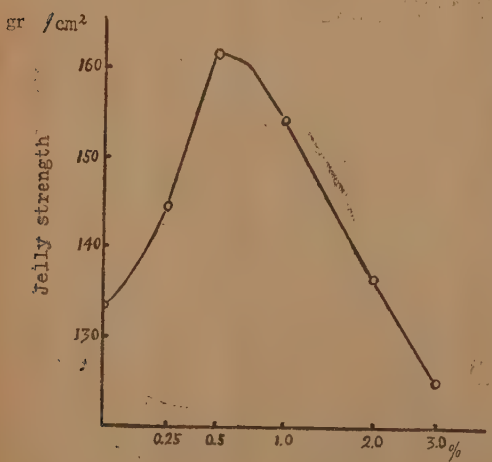
3) 製品及びゼリーの漂白状態並にゼリー強度の最も良好なものは過マンガン酸加里による漂白であ

Table 8. Bleaching of Gr. confervoides with Na_2SO_3

Concn. of Na_2SO_3	Yield	Jelly Strength	pH	Bleaching condition Jelly	Powder	Rate of increasing of jelly strength
%	%	gr/cm²				%
0	45.2	133.5	6.0	Yellowish-brown	Blackish-brown	0
0.25	46.5	144.5	6.0	Yellowish-white	Yellowish-brown	+ 8.25
0.5	45.4	161.5	5.9	〃	〃	+20.9
1.00	44.3	154.0	5.9	〃	Yellow	+15.3
2.0	42.7	136.5	5.8	〃	〃	+ 2.25
3.0	43.3	125.0	5.8	Milk-white	Yellowish-white	− 6.35

Table 9. Optimum conditions of bleaching for various kinds of bleaching agents

Concn. of bleaching agents	Bleaching time	Yield	Jelly* Strength	pH	Bleaching condition Jelly	Powder	Rate of increase of jelly strength
		%	gr/cm²				%
$CaOCl_2$ 0.05%	15 min.	55.4	169.4	6.3	Yellowish-white	Yellow	—
$CaOCl_2$ 0.05% and HCl 0.5%	Each 15 min.	52.5	163.9	5.9	Milk-white	White	+ 0.18
NaOCl 0.063%	15 min.	57.7	116.2	6.3	Yellowish-white	Yellow	+ 1.5
NaOCl 0.05% and HCl 0.1%	Each 15 min.	49.1	118.0	6.0	Milk-white	Yellow-white	+ 5.23
H_2O_2 0.5%	30 min.	48.0	179.0	6.1	〃	Yellow	+20.0
H_2O_2 0.5%	18 hours.	49.7	152.0	6.2	〃	White	+14.3
$KMnO_4$ 0.1% and $NaHSO_3$ 1%	Each 30 min.	57.5	144.6	5.7	〃	〃	+20.5
$KMnO_4$ 0.05% and H_2SO_4 0.3%	30 min., 5 min.	52.3	120.0	5.8	〃	Yellowish-white	+ 4.35
Na_2SO_3 0.5%	15 min.	45.4	161.5	5.9	Yellow	Yellowish-brown	+20.9



←Fig. 7 Relation between jelly strength and bleaching concn. with Na_2SO_3

りこれに次いで過酸化水素，漂白粉及び次亜塩素酸ソーダであつたが工業的には漂白粉が良好と思われる。還元漂白剤としての亜硫酸ソーダは良好な結果を得られなかつた。

この研究の遂行には後宮本店社長後宮末男氏の資金的援助を受けた。又研究費の一部は文部省科学試験研究費の一部を使用した合せて深甚の謝意を表する。

* 追加 36 頁参照。

おごのり (Gracilaria confervoides) より寒天の製造に關する研究 (第4報)

Studies on the Preparation of Agar-agar from *Gracilaria confervoidse* (part 4)

小島良夫・舟木好右衞門
Yoshio KOJIMA and Koemon FUNAKI
(東京工業大学, 資源化学研究所)
(Chemical Research Laboratory of Natural Resourees, Tokyo Institute of Technology)

As already stated in previous papers, the authors proposed the new chemical process for manufacturing crude agar substance having ca. 60% content from *Gr. confervoides*. Now, pure agar-agar was prepared by the two methods, that is, freezing method and successive mechanical dehydration and hot air drying method from this crude agar substance, and its colour, composition, inorganic matter, jelly strength and other physical properties were compared with those of market agar-agar and one made from Gelidium amansii.

The result showed that this chemical manufactured agar-agar from Gr. confervoides is far superior to others in quality and far exceeds the standard of the pharmacopoeia of the united states of America.

I. 緒 論

著者等は既におごのりを Ca^{++} を含有するアルカリ溶液にて処理した場合, その膠質成分の一つである不可逆性膠質物 $R<^{O\cdot SO_2\cdot O}_{O\cdot SO_2\cdot O}>R'$ の R 又は R′ が Ca 1 分子と置換し, 可逆性膠質物 $R<^{O\cdot SO_2\cdot O}_{O\cdot SO_2\cdot O}>Ca$ を形成することを才 1 及び才 2 報に報告した。ついで漂白作用とゼリー強度との関係を才 3 報にて報告した。

本報告は前述の処理法にて製造したいわゆる原藻化学寒天から凍結法及び一部機械的に脱水し後加熱乾燥による方法によつておごのり純粋寒天を製造したもので, この純粋寒天の一般成分, 無機成分並に物理化学的性質を研究し, てんぐさ寒天及び市販寒天と比較検討した結果, おごのり純粋寒天は最も高い純度及びゼリー強度を有し, 輸出規格にはるかに優ることを示したのでここに報告する次第である。

II. 實 驗 方 法

試料は東京湾船橋産おごのりを用い, 水洗によつて夾雑物, 塩分等を除去して風乾物とした。風乾おごのりに約 30 倍量の 1% NaOH, 0.05% $CaCl_2$ 溶液を加えて 90°±2°C にて 3 時間徐々に攪拌して処理した。水洗後 0.1%漂白粉溶液にて 30 分間, 0.1% HCl にて 15 分間漂白を行つた。水洗後[1] 50°C にて 18 時間乾燥し, 粉末化して原藻化学寒天を製造した。原藻化学寒天を 1%

Table 1. Yields of pure agar-agar from Gr. confervoides and G. amansii

	Yield	Moisture
Gr. confervoides		19.78
crude agar substance	54.6%	10.47
pure agar-agar	31.6	18.00
G. amansii	——	17.95
〃 〃 agar-agar	32.0	22.92

1) 工業的に行う場合は乾燥せず計算量の水を加えて煮沸し寒天質を抽出する。

(昭和 25 年 7 月 7 日受理)

水溶液とし 1 時間煮沸して寒天質[2] を抽出した。濾布にて吸引濾過し，一晝夜放置して心太とした。この心太より二方法によつて寒天を製造した。即ちこれを細断して容器に入れ 5°C より徐々に冷却して −5°C において 7 時間で凍結を完了した。これに約 30°C の温水を撒布しつゝ融解し，脫水器にて脫水 50°C にて 2 時間乾燥し細粉して 8～10 メッシュとした。更にこの心太の水分を一部機械的に脫水し次に 50～60°C の加熱空気で乾燥して寒天とした。別に伊豆白浜産てんぐさに就いても同様に行い，てんぐさ寒天を製造した。これ等の收率を示すと才 1 表の如くである。おごのり純粹寒天の收率は大体てんぐさ寒天と同様 31.6% であつた。

III. 一般成分について

おごのり，原藻化学寒天，純粹寒天，てんぐさ及びてんぐさ寒天について水分，灰分，粗蛋白[3]，$\frac{N}{20}$ 塩酸不溶性物[4]，Galactose[5] 等を定量した。その結果は才 2 表に示す如くである。

Table 2. Constitution of pure agar-agar from Gr. confervoides

	Moisture	Ash	Crude protein	$\frac{N}{20}$ HCl insolble matter	Galactose	Colloidal substance
	%	%	%	%	%	%
Gr. conferdoides	19.78	5.95	8.16	16.13	48.58	75.71
crude agar substance	10.47	2.03	1.74	15.69	55.75	52.57
pureagar-agar	18.00	1.28	0.41	0.26	61.25	99.33
〃 〃 **	15.68	1.18	0.46	0.34	——	99.20
G. amansii	17.95	2.97	13.08	23.29	38.01	63.68
〃 〃 agar-agar	22.92	1.57	0.81	0.49	54.20	98.72
Feller's agar-agar	16.57	3.85	2.34	0.80	——	——
Yanagawa's agar-agar	24.38	2.41	1.43	1.93	——	——
Grading for export	22.<	——	1.5<	2.0<	——	——

*Colloidal substance $= 100\% - (\text{Crude protein} + \frac{N}{20}\text{HCl in solble matter})\%$

**Mechanical method

おごのり純粹寒天はてんぐさ寒天，Feller 氏及び柳川氏の分析した市販寒天に比較して水分，灰分，粗蛋白及び不溶性物等少く，その膨潤物は無水物に対して 99.33% を示した。これは又輸出規格にもはるかに優れておつた。

IV. 無機成分について

おごのり，原藻化学寒天，純粹寒天，てんぐさ及びてんぐさ寒天の無機成分を示すと才 3 表の如くである。更に灰分中の無機物を示すと才 4 表の如くである。

おごのり寒天はてんぐさに比して CaO, MgO は少く，$Al_2O_3+Fe_2O_3$ 及び SiO_2 は多く含有していることを示した。全 SO_3 と灰分中の SO_3 の比はおごのり寒天は 1.29，てんぐさ寒天は 1.03 を示し

2) 化学処理したおごのりは常法の如く硫酸を加える必要はなく容易に 1 時間で寒天質を抽出出来る。
3) ケルダル法により全窒素を定量し粗蛋白を求めた。
4) 試料 1 g を 200cc $\frac{N}{20}$ HCl に加え逆流冷却器を附して 30 分間煮沸し残渣を 105°C で乾燥して求めた。
5) Bertrand 氏法により最高還元糖量を求め Galactose を算出した。

Table 3. Inorganic matter in pure agar-agar from Gr. confervoides and other agar-agars

	Ash	Total SO_3	SO_3 in ash	CaO	MgO	Al_2O_3 + Fe_2O_3	SiO_2	Total SO_3 So_3 in ash
	%	%	%	%	%	%	%	%
Gr. confervoides	7.42	6.56	3.53	2.02	1.07	0.82	0.83	1.86
crude agar substance	2.27	1.15	0.91	0.83	0.13	0.31	0.11	1.27
pure agar-agar	1.55	1.28	0.99	0.55	0.18	0.22	0.19	1.29
G. amansii	3.64	1.75	1.64	1.25	0.37	0.13	0.49	1.07
〃 〃 agar-agar	2.05	1.32	1.28	1.05	0.27	0.08	0.03	1.03
Feller's pure agar-agar	——	——	——	0.92	0.57	0.55	——	——

Table 4. Inorganic matter in ash from various kinds of agar-agar

	Ash	Ash				
		SO_3	CaO	MgO	Al_2O_3 + Fe_2O_3	SiO_2
	%	%	%	%	%	%
Gr. confervoides	7.42	50.03	26.94	13.71	11.34	11.78
crude agar substance	2.27	41.12	33.38	5.72	12.44	6.60
pure agar-agar	1.55	63.81	35.29	11.70	11.35	11.95
G. amansii	3.64	44.40	34.43	10.50	3.50	13.41
〃 〃 agar-agar	2.05	64.21	46.40	13.01	4.10	2.03
market agar-agar	3.30	39.50	23.60	21.24	4.42	3.55

た。才 4 表においておごのり純粋寒天の MgO, Fe_2O_3+Al_2O_3 及び SiO_2 は原藻のそれ等と増減は見られなかつたが, CaO, SO_3 は増加したことが見られた。

V. 物理的性質について

おごのり寒天及びてんぐさ寒天についてゼリー強度[6] 凝固溫度[7] 及び溶融溫度[8] を測定した。その結果は才 5 表に示す如くである。

Table 5. Physical properties of pure agar-agar from Gr. confervoides and other agar-agars

	Jelly		1.5% Soln.		Deviation of Setting and Melting temp.
	Strength	PH	Setting temp.	Melting temp.	
			°C	°C	°C
Gr. confervoides	none gr/cm^2	5.6	——	——	——
crude agar substance	233.3	5.7	30.3	75.4	45.1
pure agar-agar	500.0	6.0	36.8	93.5	56.7
G. amansii	189.0	5.8	27.5	89.0	61.5
〃 〃 agar-agar	247.1	5.5	31.3	90.0	58.7
market agar-agar	203.0	6.2	30.0	80.0	50.2

6) 小島・舟木: おごのりより寒天の製造に関する研究才 3 報, ゼリー強度測定の項参照
7) 試料を 1.5%水溶液とし 1 時間煮沸し, その 10cc を径 15mm の試験管に入れ, 室温にてゼリーの流動が停止した時の溫度を凝固溫度とした。
8) 試料を 1.5%水溶液とし 1 時間煮沸し, その 10cc を径 15mm の試験管に入れ, 室温にて 24 時間放置したる後上部に水銀 5gr を入れ, 二重浴にて 1 分間 0.5°C 上昇する如く加熱し, 水銀がゼリー中に落下するときの溫度を溶融溫度とした。

おごのり純粋寒天はてんぐさ寒天及び市販寒天に比して非常に高いゼリー強度を示した。又凝固及び溶融温度も夫々 36.8°C 及び 93.5°C を示した。なお H.L. Jensen[9] 氏はおごのり寒天の凝固温度が 48～47°C であると報告した。著者等の製造したおごのり寒天はそれには及ばないが，明かにてんぐさ寒天と異ることを示した。これは恐らくその金属成分に関係があるものと考えられる。

以上オ 1 報より報告した基礎研究により，おごのりを原料として純粋寒天を製造する方法が充分に工業的に望みを托し得る見込がついたので，只今相当大規模な生産試験を施行しているので，他日発表する機会があると思う。

IV. 要　　約

本報告で述べた所を要約すれば次の如くである。

(1) 「おごのり」をすでに提案した新処理法により Ca^{++} を含むアルカリ溶液で 90°±2°C, 3 時間処理して，いわゆる原藻化学寒天を製造し，これより凍結法及び一部機械的に脱水し，後加熱乾燥する方法により純粋寒天を製造した。その収率は風乾おごのりに対し 31.6% で，てんぐさと略々同収率である。

(2) おごのり純粋寒天の一般成分中灰分，粗蛋白及び N/20 HCl 不溶性物はてんぐさ寒天及び市販寒天のいずれより少く，膠質物は 99.33% を有し，高純度のものである。

(3) おごのり純粋寒天の灰分中の $Fe_2O_3+Al_2O_3$ 及び SiO_2 はてんぐさ寒天のそれより多く，全 SO_3 と灰分中 SO_3 の比は 1.29 であつた。

(4) おごのり純粋寒天のゼリー強度はてんぐさ寒天及び市販寒天より高く，その凝固及び溶融温度も高い。

この研究を遂行するに当り後宮本店社長後宮末男氏の資金的援助を受けた。又研究費の一部は文部省科学試験研究費の一部を使用した。合せて深甚の謝意を表する。

オ 3 報 Table. 9. 追加

Jelly	
Strength	Strength Corresponding to Nikkanten-Shiki Method
	440 gr/cm²
	430
	340
	345
	460
	410
	395
	350
	425

9) H.L. Jensen: Australian, J. Sir 7 (1944) 94

水產物の腐敗に關する研究（第1報）サメ肉に於けるアンモニア生成の機構並にその特異性に就いて

Studies on the Putrefaction of the Aquatic Products.

I. The Mechanism and the Speciality of Developnunt of Ammonia in the Shark Muscle.

清水 亘・大石圭一 Wataru SIMIDU and Keiiti OISI
（京都大学農学部水產学教室）

In the present work, we have been led to a conclusion that a large amount of ammonia found in the shark muscle which has lost off its freshness, must, at least at the first stage of the storage, be originated from urea contained in the muscle, and that breaking down of the urea into ammonia may be due mainly to the action of urease secreted from micro-organisms such as urobacteria. We could not find any appreciable amount of native urease in the shark muscles. The speed of the development of ammonia became dull at the point of 400-500 mg % of its nitrogen, and after a while the second rising of ammonia amount was observed with true putrefactive odour. The urea increased its amount in the shark muscles that were preserved from micro-organisms or stored at a low temperature. It may be considered, therefore, that in a shark urea is composed even in the muscle as well as in the liver.

1858 年 STÄDLER・FRÉRICHS [1] が Raja batis, Raja clavata 及び Scyllium canicula の筋肉中に尿素を発見して以来，STÄDLER [2]・SCHRÖDER [3]・BAGLIONI [4]・BOTAZZI [5]・野口 [6] 等により板鰓類の諸組織・器官中に 1～2.5% に及ぶ多量の尿素が検出された。この種の魚類は古くなると多量のアンモニアを発生するが，JANSSEN [7] はエイ肉中のアンモニアを測定した。

このアンモニア発生の原因に就いてはまだ定説がない。富士川 [8] は板鰓類の冷藏中に発生するアンモニアの成因を魚肉中に本来含有する urease によることを期待してアカエイ・ホシザメ・メジロザメの筋肉について実驗したが，これを証明するに至らなかつた。最近森・小林 [9] は之を追究して urease の存在を主張しておる。しかし私等はサメ肉を防腐すればアンモニアの生成を見ないことから氏等の試驗結果に疑をもち，サメ肉中のアンモニアの生成は恐らく海水中に多数に見出される urobacteria (ZOBELL [10], RUBENTSCHIK [11]) の分泌する urease によるものと推定した。この推定はサメ肉を新鮮なうちに冷凍すればアンモニアの発生が極めて僅少であるという富士川の実驗結果によつても裏書されるように見える。

実　驗

アンモニアの定量は FOLIN 法により，尿素の定量は大豆 urease 法によつた。即ち魚肉 2～5 g を精秤し，之に大豆粉末 1 g と水 10 cc を加え，37° に 2 時間放置し，生成するアンモニアを測定し，対照試驗との差をとつた。この条件は予備試驗によつて予め検討したものである（後報）。試料として舞鶴沖で漁獲されたホシザメ Mustelus manazo BLEEKER を用いた。

（昭和 25 年 7 月 24 日受理）

I. 漁獲当日，血合肉を含まない精肉を採取，肉挽し，一部をそのまま（これを無処理肉と称する），他の一部には魚肉に対しトルオール 1% 及びチモール 0.35% を混和し（これを防腐肉と称する），6～10° に貯藏し，時々肉の一部を採つてアンモニア窒素を測定した。その結果は第 1 図の如くである。

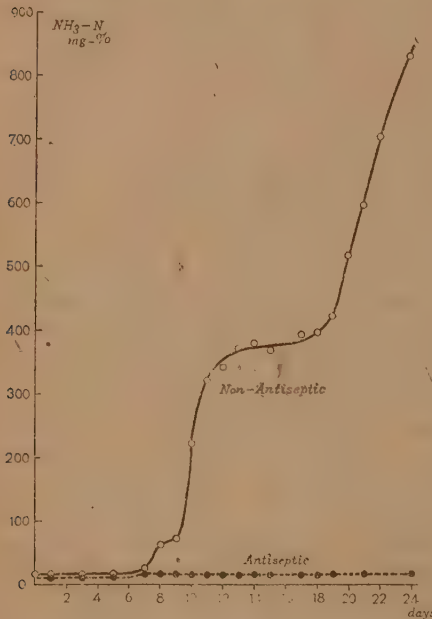


Fig. 1 Showing the development of ammonia in both antisepticized and non-antisepticized shark muscles.

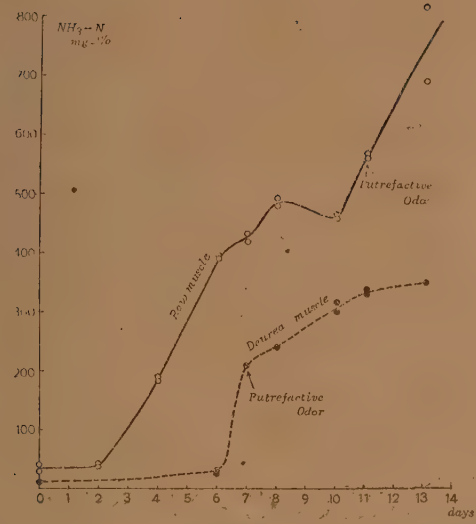
これによれば無処理肉に於ては最初の 8 日間はアンモニア窒素の増加が見られないが，それから急激に増加して約 400 mg % に達し，そこで数日間殆んど恒値に保たれその後再び急激な増加が起つた。そうしてこの最後の急激な上昇点附近に於てアンモニア臭以外の腐敗臭を伴うようになつた。一方防腐肉に於ては全くアンモニア窒素の増加が認められなかつた。これによつてサメ肉に於けるアンモニアの発生は尿素の細菌分解であることが推定される。

II. 漁獲の翌日，血合肉と共に採肉し，その 100 g に 100 c.c の水を加えて攪拌後遠心分離し，残渣に更に同量の水を加えて同じ操作を繰返し，約 80 g の残渣を得（之を脱尿素肉と称する），これを試験に供した。その分析成分は第 1 表の通りであつた。之に細菌源として無処理肉 1 g を加えて 5～11° に貯藏し，時々一部を採つてアンモニア窒素を測定した。対照として無処理肉を同様に処理した。その結果は第 2 図の如くである。之によれば無処理肉のアンモニア窒素の増加の模様は第 1 図と同様であるが，脱尿素肉に於ては残存する尿素窒素 200 mg % が全部消費されるまではアンモニア窒素の急激な増加がなく，その後数日間は増加が緩慢になつた。そうしてアンモニア窒素の発生量は無処理肉に比べて遙かに少いにも拘らず腐敗臭の生成は速かであつた。

Table 1. The composition of the shark muscle and the de-urea shark muscle.

	De-urea muscle	Shark muscle
Moisture	82.4 %	77.2 %
Total nitrogen	3005 mg	4173 mg
Ammonia nitrogen	11.8 〃	27.3 〃
Urea nitrogen	204 〃	721 〃

III. 漁獲の翌日精肉を採取し，その一部はそのまま，他の一部にトルオール 1% 及びチモール 0.5% を加え 5～10° に貯藏し，アンモニア窒素及び尿素窒素を測定した。その結果は第 3 図の如くである。



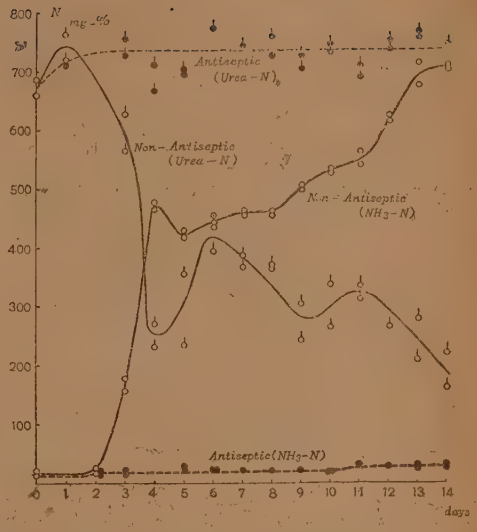


Fig. 2 Showing the development of ammonia in both de-urea and non-treated shark muscles.

Fig. 3 Showing the increase and decrease of urea and ammonia inboth antisepticizedand non-antisepticized muscles.

図に見る如く，無処理肉に於てはアンモニア窒素が増加するにつれて尿素窒素が減少する。然るに防腐肉に於てはアンモニア窒素の増加もなく，尿素窒素も減少しない。のみならず初期の潜伏期（或はそれに当る期間）に於ては何れの場合にも尿素の増加が観察された。

IV. 同様の試験を —1～3° に於いて行い，オ 4 図を得た。この場合には防腐肉に於ても無処理肉に於ても尿素の増加が起つた。そうして無処理肉に於てはアンモニア窒素が 200 mg % のところで既に明瞭な腐敗臭が感知された。

V. 漁獲の翌日，精肉 100 g を 300 c.c 容三角フラスコ中で攪拌しながら熱湯中で 30 分間加熱し，冷却後細菌源として生肉 1 g を添加し，4～10° に貯蔵し，アンモニアの発生量を無処理肉の場合と比較した。結果はオ 5 図の如くである。これによればアンモニアの発生量及びその発生曲線は生肉も加熱肉も殆ど同様で，アンモニアの発生は筋肉の酵素作用とは無関係に起り得ることが知られる。

VI. アカガレイ Cynopsetta dubia SCHMIDT の精肉を採取し，之を 3 分に分けた。オ一はそのまま，オ二は肉 100 g に 2 g の尿素を添加し（その尿素窒素 1044 mg %），オ三は 30 分間加熱した。その各々を 4～10° に貯蔵し，アンモニア窒素を測定した。その結果はオ 6 図の如くである。無処理肉及び加熱肉は何れも同様の典型的腐敗径路をたどるが，尿素添加肉に於てはアンモニア窒素の発生が潜伏期を過ぎると急激な上昇を示し，含有せる尿素窒素がほぼ消費し盡されたところで緩慢になつた。貝サメ肉の場合には尿素窒素が 700～1000 mg % でもアンモニア窒素が 400～500 mg % に達するとその発生が一時停止するが，この場合にはそれが見られなかつた。

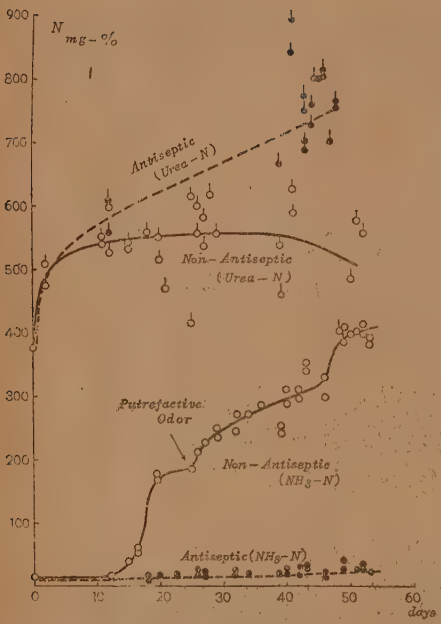


Fig. 4 Showing the increase and decrease of urea and ammonia in both antisepticized and non-antisepticized shark muscles at a low temperature.

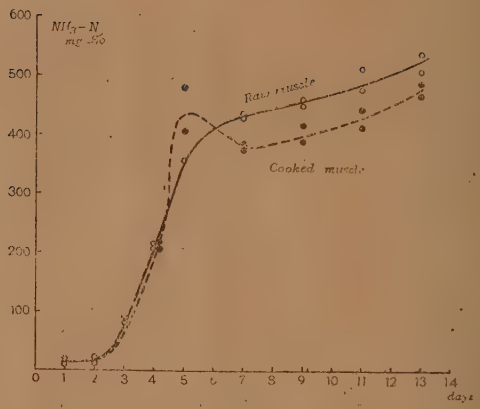


Fig. 5 Showing the development of ammonia in bofh cooked and non-treated shark muscles.

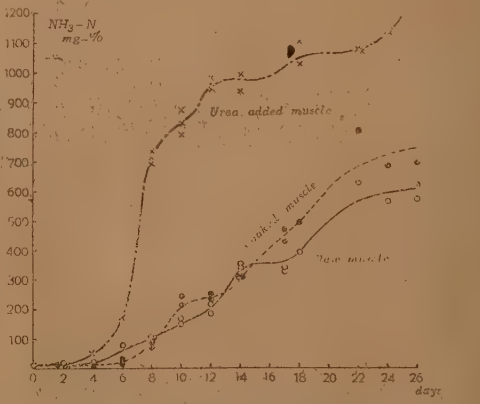


Fig. 6 Showing the development of ammonia in both urea-added and non-treated plaice muscles.

考　　察

森・小林[9]は新鮮サメ肉中に uresse の存在を主張し，最近また松浦・小林・森[12]はサメ肉から抽出した urease 製剤が尿素を分解する事実を認め，更にサメ肉を低温貯藏しても尙少量ながらアンモニアを発生するところから氏等の主張を裏付けた。また須山[13]はサメ肉の貯藏中尿素は直線的に減少するに拘らず，アンモニアの発生量は貯藏の初期には之に伴わないことを見て，少くとも貯藏の初期に於ける尿素の分解はサメ肉中の urease によるものであつて，それがアンモニアまで進行せず，中間体に止まるのであろうと想像した。しかし私等はサメ肉を新鮮なうちに防腐すれば長期と亘つてアンモニアが発生しないことを繰返し確めた。またサメ肉を加熱して酵素を破壞してもそのアンモニア発生曲線は生肉の場合と全く同じであり，更に板鰓類に属しないアカガレイ肉に尿素を添加すれば，尿素に相当するアンモニアが急激に增加する等の事実が観察された。これらの事実はサメ肉中に urease が存在するという考を全然否定するもので，アンモニアの発生は細菌の作用によることを証明する。而もその細菌はサ

メ肉にのみ作用するものでないことはアカガレイ肉に尿素を加えても同じ変化が起ることから明かである。尚アンモニアの発生に際して潜伏期があることもこの説明に役立つと思われる。須山の中間体やSUMNER・HEND・HOLLOWAY[14]のammonium carbamateは仮に生成されるとしても，之等の中間物質はそのまゝで長く滞溜することは考えられない。

アンモニア生成の基質は少くとも貯蔵の初期に於ては尿素であることが才3図に見る如くアンモニアの生成と反比例して尿素が減少することによつて説明せられる。しかしアンモニアはその窒素が400～500 mg％に達した時一応生成が停止し，尿素の分解は一時保留せられる。或期間を経過するとアンモニアは再び急激に増加し始めるが，その頃からアンモニア臭と異る腐敗特有臭を発生するようになる。尿素分解菌に代つて腐敗細菌が活躍し始めるのであろう。一般魚肉に於ては，アンモニア窒素が30mg％に達すれば腐敗を鑑識するようになるが，板鰓類に於ては400～500 mg％程度のものでも食用に供しておるから，サメ肉に於ける才1期のアンモニアの発生は普通の腐敗と区別されるべきであると思われる。但しサメ肉では尿素の分解が中途で一時停止するのに，尿素を添加したアカガレイ肉では添加しただけの尿素が，（而もその量はサメ肉に含まれる量に匹敵するのであるが）殆ど全部分解される。この矛盾は説明しにくい。

−1～3°のような低温度に於ては尿素の分解があまり進まないうちに腐敗臭が現われた。低温度では尿素分解細菌の発育か腐敗細菌の発育に早く追い越されるためであろうか。そうしてこの場合は尿素は減少しないで，むしろ増加の傾向さえ見せ，殊に防腐肉に於ては常にその増加が著しい。HUNTER・DAUPHINEE,[15] HUNTER[16]はサメ肉中にarginaseを見出しているから，KREBSの肝臓肉に於ける尿素生成機構がサメ肉に於ては筋肉内でも営まれることを考えてもよいであろう。SMITH[17]によれば尿素はサメ肉中では単なる老廃物でなく，生理作用に必要な物質であるというが，尿素がサメ肉中で生成される事実から見て肯定されそうである。恐らく滲透圧に関係するのでなかろうか。

この実験に於いて多大の助力を仰いだ武田一雄氏に厚く謝意を表する。

本研究は科学研究費による業績の一部である。

文　献

1. G. STAEDLER u. F. T. FREICHS: J. prakt. Chemie., 73, (1858), 48.
2. G. STAEDLER: J. prakt. Chemie., 76 (1859), 58.
3. W. SCHROEDER: Z. physiol. Chem., 14 (1890), 575.
4. S. BAGLIONI: Zbl. physiol., 19 (1905), 385.
5. F. BOTAZZI: Arch. physiol., 3 (1906), 416, 547.
6. 野口栄三郎：日本水産学会誌 1 (1932), 21.
7. E. JANSSEN: Die Fischwirtschaft, 1 (1925), 133.
8. 富士川潔：朝鮮水試事業報告 (1931), 78.
9. 森高次郎・小林敏雄：日本水産学会24年年度会講演要旨；日本水産学会誌 15 (1948), 45.
10. CLAUDE E. ZOBELL: Science News Ser., 81 (1935), 234.
11. v. L. RUBENTSCHIK: Zbt. f. Bakt. 11 Abt., 64 (1925), 166.
12. 松浦文雄・小林敏雄・森高次郎：日本水産学会25年度年会講演
13. 須山三千三：日本水産学会25年度年会講演
14. J. B. SUMNER, D. B. HEND, and R. G. HOLLOWAY: J. Biol. Chem., 91 (1931), 333.
15. A. HUNTER and J. A. DAUPHINEE: Proc. Royal. Soc. London, 97 (1925).
16. A. HUNTER: J. Biol. Chem., 81 (1925), 505.
17. H. W. SMITH: Biol. Reviews, 11 (1936).

水產煉製品の腐敗に關する研究
I. 腐敗の外貌について

Studies on the Spoilage of "Kamaboko"
I. On the Appearance of the Spoilage

木俣正夫　Masao KIMATA
（京都大学迫学部水產微生物学研究室）

If "Kamaboko" is kept at room temperature for several days, it produces many acidic transparent drops which are of slimy and tacky substance on the surface, just as if it had perspired (type I of spoilage). This substance has been called "Neto". But recent goods for sale produce the opaque substance just like butter or cheese (type II) or the colonies of molds (type III).

Now it becomes evident, however, that such differences are due to the kinds and amounts of constituents, especially carbohydrates in "Kamaboko" (See Table 1), that is, the type I takes place in the case of the presence of sugars in the constituents and types II and III occur in such case as lacking sugars. The difference of the type II and the type III is caused by the amount of starch in "Kamaboko", namely, when it is more than ca. 35% in dry matter the type III takes place, and when it is less than that the type II occurs.

As the substance produced in the case of the type II of spoilage has baen called "Neto" too, in general, "Neto" must be classified into two kinds from the characteristics.

When "Kamaboko" is kept in the air which has considerably higher amount of moisture, it looks as if the type I of spoilage takes place independently of amounts of carbohydrates. But, in the case of "Kamaboko" which does not contain sugars, the substance produced is neutral or weakly alkaline and becomes gradually transtucent to opaque.

If "Kamaboko" is kept in the air which has not higher in humidity after the surface has been dried, (1) "Kamaboko" which does not contain carbohydrates is dried gradually without the spoilage, (2) in the case of "Kamaboko" which contains starch, although the change of appearancs is scanty, the decomposition takes place in the interior, (3) in the case of "Kamaboko" which contains sugars, moldy or "Neto" spoilage occurs.

カマボコ類は我国水產加工食品の大宗にして，その產額は極めて高く水產食用製品中第一位を占めている。これらの製品は生鮮魚介肉に比較すれば幾分長期間の保藏に耐えると信じられているが，最近の製品は異なり，その保藏力は極めて低く生鮮魚介肉と殆んど同樣であると言つても過言ではない。從つてこれらの製品の貯藏・輸送等は甚だ困難であると共に，これらの腐敗による中毒事件等が各地に頻発する傾向にあり，多くの問題を投ずることが少くない。しかもこれらに関する研究は極めて少く，系統的に行われたものは殆んど見当らない。且つ又最近食品衛生法の施行に伴いこれら製品に対しても検査を実施しなければならない現狀であるが，まだその指標として最も妥当と考えられるような方法は案出されていない。それ故経済的見地からのみならず衛生学的見地からもカマボコ類の貯藏・防腐・衛生検査等に関する研究の基礎として，先ず腐敗の微生物学的研究を行うことが最も緊要な事柄であると考えられる。

仍て著者は先ず予備的研究として隨時，市販品及び当業者から寄贈を受けた各種のカマボコを室温に

* 文部省科学及び試驗研究費による
昭和　年　月　日受理

放置して，それらの変敗の外貌を観察し，興味ある事実を発見したので茲に第1報として報告する。

以下の実験は季節による差異を考慮して，いずれも周年にわたつて行つた。

実　　験　1.

随時市販品及び当業者から寄贈を受けた各種のカマボコをそのまま室内に放置して，変敗の外貌を肉眼的に観察した。

結　　果　多数の観察結果を纒めれば変敗の外貌は次の三型に大別し得られる。

I 型：初め透明な粘稠性の水滴様物質が生じ，恰も発汗したような外観を呈するようになり，時間の経過と共にこれらは漸次拡大して全面を覆うようになるが，異臭の発生は殆んど認められない。充分注意して初めて僅かに酸臭と思われるものに気がつく程度である。この頃から黴が発生し始める。この水滴様物質はリトマス試験紙に対して酸性反応を呈する。

Table 1. The type of spoilage and the chemical composition of "Kamaboco" (% in dry matter)

No. of Samples	Starch	Glucose	Saccharose	Crude Protein	Type of Spoilage
1	0	0	0	89.1	II
2	9.0	0	0	84.6	II
3	20.9	0	0	65.3	II
4	26.3	0	0	60.2	II
5	31.3	0	0	54.6	II
6	34.3	0	0	52.7	II, III
7	35.3	0	0	51.6	II, III
8	41.5	0	0	49.4	III
9	44.3	0	0	44.8	III
10	46.2	0	0	37.5	III
11	53.3	0	0	30.2	III
12	40.4	0	0	42.2	II, III
13	45.4	0	0	37.5	III
14	46.3	0	0	36.9	III
15	3.4	18.2	30.1	33.2	I
16	15.9	13.7	14.5	42.2	I
17	0	4.6	28.4	51.9	I
18	11.8	2.1	15.3	57.2	I
19	21.8	4.6	17.5	40.3	I
20	9.0	0	0	70.2	II
21	0	0	0	85.3	II

註：水分含有量は大体 75 %前後が普通であるが，最近の製品で澱粉含有量の少いものには水分量が 85 %にも達するものがある。水分含有量と変敗型式との間には大きな関係はなく，単に変敗の速度に影響するもののようであるが，発育する微生物にはかなり関係があるらしく，いずれも現在研究中である。

オII型：初めから不透明のバター若くはチーズ様物質が点状に生じ（極く初期には透明の点状の物質であるが直ちに変化する），漸次拡大して隣接するものは互に融合し遂に全面を覆うようになる。これが発生すれば異臭も生じ始め，尚拡大するに従つて異臭も甚だしくなり遂に明かな腐敗臭を発生するようになる。

オIII型：最初から黴が発育してたちまち全面を覆うようになる。

実　　験　2.

カマボコの変敗における外観的差異と化学的組成との関係を見るため，諸種のカマボコについて化学分析を行い，それらの組成と変敗状況の差異との相互関係を調べ，オ1表に示すような結果を得た。

結　　果　オ1表から明かなように上記オI型の変敗は必ず糖類を含有しているカマボコのみに生じ，オII型及びオIII型に属する変敗は無糖のカマボコに起る。又オII型とオIII型との差異は含有澱粉量の差異に基くものと思われ，大体その限界量は無水物中の澱粉量が35％附近であるらしい。これより澱粉量が少い場合にはオII型のような変敗が起り，多い場合にはオIII型のような変敗を生じる。勿論厳密な澱粉量の限界があるとは思われないからオII型とオIII型が混合して起る場合もある。

実　　験　3.

カマボコが単に室内に放置されるようなことは小売商店の店頭に陳列される場合か，又は消費者の家庭等で一時保存される場合のみであつて，実際の場合には一般に甚だ少いであろう。輸送や貯蔵等多くの場合は多数堆積されているか若しくは木箱等に梱包されている。従つてこのような場合にはカマボコ個々の間隙は，殆んど過飽和状態の湿度を有する空気で充されている筈である。このような状態の時の変敗の外貌について研究し，実験1とは幾分異つた結果が得られた。

結　　果　一般にカマボコが空気の湿度の極めて高い場所に放置される場合，若しくはカマボコの表面が特に湿潤な場合には組成中の炭水化物の種類及び量の差異に関係なく，オ1型のような変敗の外貌を呈する。しかし無糖のカマボコの場合には，生じた水滴様物質はリトマス試験紙に対して中性又は微アルカリ性であり，且つ外部の変化と同時に異臭が発生する。又この水滴様物質は時間の経過と共に次オに不透明となり，或る場合には明かに細菌若の被膜と認められるような様相を呈するに至る。

カマボコは空気の湿度が減少するにつれてそれぞれ組成に応じて，実験1におけるような変敗の外貌を呈するようになる。従つて両者の間には湿度の厳格な限界があるわけではなく，時には両者の変化が混合して生じることもある。

実　　験　4.

従来或る種のカマボコはそのまま放置されても何等の変敗現象を示さず，漸次水分を失つて乾燥し，風乾状態になることが知られている。各地の名産品として知られている所謂削リカマボコはこのようになつたものを薄く削つて造つた製品である。それ最初カマボコの表面を或る程度乾燥させ，肉眼的に表面が濕つていないような状態になしたものを，そのまま室内に放置してその変化を観察した。

結　　果　一般に空気の湿度が比較的高い場合には実験2の結果と同様の傾向を示すが，空気の湿度が低い場合にはこれとは異つた現象を呈するものがある。即ち（1）無糖無澱粉のカマボコ類は多くの場合漸次乾燥して風乾状態になり，変敗を起すことは稀である。（2）澱粉を含有するものは澱粉含有量の相違によつて異なり，澱粉を多量に含むものは実験2の結果と同様にオIII型に属する変敗を行

う。澱粉含有量の比較的少いものは表面の変化は比較的僅少であるが，外部を除去して内部を観察すれば明かに腐敗現象を呈している。更に時間が経過すれば殆んど崩壊状態になる。(3) 含糖のものは澱粉含有の有無に拘わらず黴の発育によつて悪変し，澱粉のみを多量に含有しているものと略々同様の傾向を有しているが，幾分オ I 型の変敗を生じることも稀ではない。

考　　察

オ I 型に属する変敗が従来から認められている所謂ネトの生成であつて，初期のうちならば温湯で洗滌すれば食用に供しても差支えないと言われている。この種の変敗について著者は既に報告した[1]。

現在の食料事情から明かなように最近の製品は殆んど全部無糖であつて，主として人工甘味料が添加されている。従つて現在市販されているカマボコの大多数はオ II 型又はオ III 型に属するような変敗を呈するわけである。

オ II 型に属するような変敗現象は従来あまり見られなかつたので，このような変敗現象を呈することに対して特に注意が払われず，当業者初め一般には普通のネトと同様に考えられ区別されてはいない。従つてこの変敗に対しても従来のネトに対する考え方をそのまま当てはめて取り扱つているが，これはオ I 型の場合と全く別種の現象であつて妥当ではない。即ちアンモニアの増加が伴い[2]，悪臭が発生して食用に供することは不可能である。勿論極く初期においては変化が甚だ少いので，温湯で洗滌すれば外見的には誤魔化し得られるであろうが，オ I 型のような普通のネトの場合と比較すれば明瞭に判別することができる。このような変敗現象が保蔵に対しても衛生の面にも最も重要性をもつているわけである。若しこのような変敗現象をも含めてネトと称するとすれば，カマボコのネトには本質的に異なる二種類のものが存在することになる。

オ III 型に属するような変敗を起せばたちまち悪変するので直ちに判別でき，商品としても食用に供することも不可能になるから，この種の変敗に関する研究は防黴の目的としては必要であるが，衛生検査の目的としてはあまり重要ではないであろう。

又無糖カマボコが高濕度の空気中において生じる変敗現象はオ I 型に属する変敗即ち従来のネトの発生と一見類似しているが，これとは全く異なり，むしろオ II 型に属する変敗と見做すべきであろう。

無糖無澱粉のカマボコが乾燥せる空気中に放置された場合に，腐敗を起さないで風乾状態になるのは恐らく次のような理由によるためであろうと思われる。一般にこの種のカマボコは極めて優秀品であるから原料も充分吟味され，製造工程中も注意がよく行き届いているので，摺身中に存在する微生物は殆んど全部熱抵抗力の弱い水中細菌のみであつて，土壌中や塵埃中の微生物は混入しないと考えられる。従つて煮熟によつてカマボコ内部に存在した微生物は殆んど全部死滅し，腐敗は製造後外部に附着した細菌のみによつて起ると考えられる。それ故若し表面が乾燥したため，そこで微生物が発育しなければ，内部に水分が存在していてもカマボコは変敗しないのであろう。仮令無糖無澱粉のカマボコでも粗悪品は必ず腐敗するものと考えられるが，通常この種のカマボコは上述のように極めて優良品のみであつて粗悪品は製造されない。

澱粉を含有する場合には外部の変敗が防止し得られても内部が腐敗するが，これは澱粉中に存在する微生物によるためと思われる。(又別に内部の変敗状況を知るため外部に過酸化水素を塗布しつつ放置し，外部の変敗を防止した実験も行つたが，乾燥の場合と同様の結果が得られた)。

1) 木　俣：京都大学迫学部紀要，1950；応用菌学，3，1949.
2) 微生物化学的に現在追究中である。

現在市販されている澱粉は 1g 中 10,000～100,000 の細菌と約 10,000 の黴の胞子を含んでいる[3]。清水[4]によればカマボコの蒸煮は小田原式並板（85 匁付）で 95°C 前後，40 分の加熱が普通であつて，丁度この時に内部の中心溫度がようやく 80°C に達するという。從つて澱粉中の微生物特に細菌の胞子は殆んど死滅しないでそのままカマボコ中に生存していると考えるべきであろう。

附　　記

上記実驗は主として蒸煮品に関するものである。焙燒品は焙燒の方法即ち燒いて蒸したもの，蒸してから燒いたもの又は焙燒のみによるもの所謂燒抜法によるもの等によつて幾分異るが，一般に表面に乾燥した被膜が形成されているために大体実驗 4 における場合と同様であつて表面の変敗は比較的少く，主として内部から腐敗する。勿論無糖無澱粉のものは殆んど腐敗しない。この理由も蒸煮品の場合と同様であると考えられる。小田原式のように燒いて蒸したものは蒸煮品と同様の変敗を起すことが多い。これは最初の焙燒が単に燒色をつけるだけであつて，眞の加熱は蒸煮によるのであるから表面が他の焙燒品よりも蒸煮品に近いからであろう。

燒チクワは一般に孔の内部が蒸煮品と略々同様の変敗を呈する。

摘　要　及　び　結　論

1. 室溫に放置されたカマボコの惡変状況を肉眼的に観察した。
2. そのまま室内に放置されたカマボコの惡変はその外観から次の三型に大別できる。

　才 I 型　　酸性透明の粘稠性の水滴様物質を生ずる。

　才 II 型　　不透明のバター若しくはチーズ様の物質を生ずる。

　才 III 型　　最初から黴が発育する。

3. 上記三つの異つた変化を起す原因は，カマボコ中に副原料として添加されている炭水化物の種類及び量の差異によるためである。才 I 型は砂糖類が添加されている場合であり，才 II 型及び才 III 型は無糖の場合である。又才 II 型及び才 III 型の差異は含有澱粉量の相違に基くためであつて，澱粉量が比較的少い場合には才 II 型のような変敗を起し，比較的多い場合には才 III 型のような変敗を起す。その限界の澱粉量は乾物中 35 %附近である。
4. 空気の濕度が著しく高い場合及びカマボコの表面が特に濕潤な場合には，組成中の炭水化物の種類及び量の差異に関係なく才 I 型に属するような変敗の様相を呈する。しかし無糖のカマボコの場合には，生じた水滴様物質はリトマス試驗紙に対して中性又は微アルカリ性であり，且つ次第に不透明のものに変化する。
5. カマボコ表面を一旦乾燥して放置した場合には空気の濕度が特に高くない限り，無糖無澱粉のカマボコは漸次乾燥して風乾状態になるが，澱粉を含有するものは外部の変化が比較的僅少であるにも拘わらず内部が次第に腐敗して遂に崩壞状態になる。含糖のものは澱粉含有の有無に関せず才 III 型に属するような変敗を起すが，才 I 型のような変化を起すことも稀ではない。

擱筆するに当り，資料について御盡力を賜わつた日本海区水産研究所技官野口栄三郎氏及び静岡市馬淵町高木平吉氏に深謝する。又分析の一部を御願した河合章農学士に謝する。

3) 微生物の種類，性質等については詳細追究中である。
4) 清　水：蒲鉾，昭和 24 年，224 頁。

昭和二十六年 二 月二十日印刷
昭和二十六年 二 月廿五日發行

第十六卷第九號

本號定價 90 圓
(送料別)

編集兼發行者 須藤俊造
東京都中央區月島三號地東海區水產研究所內

發行所 日本水產學會
東京都中央區月島三號地東海區水產研究所內

振替口座 東京59529番

印刷者 河原義隆
東京都杉並區清水町二一七

印刷所 河原印刷株式會社
東京都中央區日本橋兜町一ノ三
電話茅場町(66)3141—9

發賣所 大日本水產會
東京都中央區月島3號地
東海區水產研究所內